Série A, N° 3897
N° d'ordre 4748

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michelle SMITH
Maître-Assistante à la Faculté

1ère THÈSE : INTERVENTION SIMULTANÉE DES FONCTIONS AMINE ET ALCOOL DANS LA FORMATION DES CHÉLATES : CAS DE LA TRIÉTHANOLAMINE.

2ème THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Mai 1962, devant la Commission d'Examen

MM. LAFFITTE — Président
SOUCHAY, CHARLOT — Examinateurs

Série A, N° 3897
N° d'ordre 4748

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michelle SMITH
Maître-Assistante à la Faculté

1ère THÈSE : INTERVENTION SIMULTANÉE DES FONCTIONS AMINE ET ALCOOL DANS LA FORMATION DES CHÉLATES : CAS DE LA TRIÉTHANOLAMINE.

2ème THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Mai 1962, devant la Commission d'Examen

MM. LAFFITTE — Président
SOUCHAY, CHARLOT — Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Janvier 1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse sup. et algèbre sup.
De BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et histol. comparées
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applic.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés
PRÉVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER (P.)	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN (H.)	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale
DRACH (P.)	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches physiques
THOMAS (A.)	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND (M.)	T	Enseignement de physique
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynam. atmosph.
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
De CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théor. des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffract. électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T	Spectrosc. et phys. céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et cristallographie
MATHIEU (J.-P.)	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probab. et phys. math.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Technique aéronautique)
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BÉNARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S).
DUGUÉ	T	Stastistiques mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.)
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applications de l'analyse à la géom.
DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et géol. dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Technique mathémat. de la phys.
ROCH (E.)	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée

Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale
BRUSSET	T	Chimie systématique
LÉVY (M.)	T	Physique théor. des hautes énergies
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécanique théor. des fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS (J.-E.)	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL (André)	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Physiologie vég. (B.M.P.V.)
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay)
NOIROT		Evolution des êtres organisés
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Phys. nucléaire et radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physicochimique
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.)
DODÉ	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques
GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.)
CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS (G.)	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Phys. fond. des haut. énerg. (Orsay)
BRICARD	T	Météorologie et phys. de l'atmosph.
Mme ALBÉ-FESSARD		Psychophysiologie
FRIEDEL		Physique des solides (Orsay)
JULIA (M.)		Etude des molécul. natur. compl.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) - (Orsay)
MAGAT		Physicochimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay)
De POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMÉE	T	Physiologie vég. B.M.P.V. (Orsay)
GUÉRIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET (M.)		Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique S.P.C.N. (Orsay)
MICHEL (Louis)		Phys. théor. des htes énerg. (Orsay)
BERGERARD		Zoologie (Orsay)
BERTEIN		Electronique (Orsay)
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE		Thermodynam. et mécan. physique
ELLENBERGER		Géologie appliquée s. le terrain
FRANC		Biologie animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie biologique (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale S.P.C.N.
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE (D.)		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Méc. ondul. appl. à la chim. théor. et à la physique nucléaire
Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécan. analytique et mécan. céleste
Mlle VEIL		Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. physique et expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géogr. phys. et géolog. dynamique
COMOLET		Mécanique des fluides
CORABŒUF		Physiologie animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
JULLIEN (J.)		Chimie (P.C.B.)
MALGRANGE		Technique mathém. de la physique
OLIVIER		Anthropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique E.N.S. (Orsay)

Secrétaire général ... R. POULLAIN

A ma mère

A la mémoire

de

Monsieur le Professeur Max GELOSO

A Monsieur le Professeur SOUCHAY je veux exprimer ici mes sentiments de profonde gratitude.

L'intérêt bienveillant qu'il n'a cessé de me témoigner, l'appui éclairé qu'il m'a si souvent accordé m'ont permis de surmonter toutes les difficultés et de mener à bien ce travail.

Je prie Monsieur le Professeur LAFFITTE et Monsieur le Professeur CHARLOT d'accepter mes très sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider et de participer à mon jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Jean LEFEBVRE, professeur à la Faculté des Sciences de Marseille, dont les travaux sur la "surface potentiométrique" m'ont grandement facilité l'interprétation des phénomènes en solution.

Enfin, je voudrais que tous mes camarades du laboratoire sachent combien j'ai été sensible à l'amitié efficace dont ils m'ont entourée, pendant de longues années.

BUT DU TRAVAIL ET METHODES UTILISEES

La notion de complexe régit actuellement la chimie des corps en solution; si l'on considère comme tels les ions hydratés : par exemple $Cr(H_2O)_6^{+++}$, la catégorie des composés non complexes devient très restreinte.

Les composés formés entre un ion métallique et un "coordinat" peuvent être de type monomoléculaire : $[Cr(NH_3)_6]^{+++}$ ou polynucléaire tel : $(NH_3)_5\ Cr\text{-}OH\ldots Cr(NH_3)_5$.

Les méthodes d'analyse et d'étude de ces composés se sont parallèlement développées. L'étude d'un système fait appel à deux groupes de méthodes complémentaires :

1) L'observation "directe" et "qualitative" basée sur les résultats bruts d'expériences physico-chimiques.

Celles-ci consistent à suivre les variations d'une propriété du système ex : pH, potentiel polarographique, absorption etc... en fonction des variations d'un facteur régissant sa composition : ex : addition d'un réactif (le plus souvent, acide ou base). Les accidents rencontrés indiquent généralement : - soit la formation d'une espèce particulière, accidents tels que : point d'équivalence d'une courbe potentiométrique, maximum ou minimum d'absorption ou d'abaissement cryoscopique, point anguleux en conductimétrie, etc... - soit l'existence de deux espèces en équilibre : point isobestique d'un faisceau de courbes d'absorption.

La position de ces accidents peut apporter une indication sur la formule du composé formé en ce point, mais les équilibres réalisés au cours des titrages restent inexplorés.

2) Les méthodes quantitatives aboutissant à l'interprétation générale des phénomènes. Elles nécessitent la connaissance à chaque instant de la concentration de tous les constituants du système.

Pour cela, on peut opérer par approximation : l'usage de certains constituants en grand excès permet de négliger les variations de leur concentration au cours des réactions. Le système est alors pratiquement déterminé si l'on peut mesurer directement les concentrations des autres constituants. L'étude des variations de ces dernières en fonction d'excès variables des premiers permet parfois la détermination de certains coefficients de réaction, par application de la loi d'action de masses. Exemple d'application : étude spectrophotométrique ou polarographique.

Mais certains complexes, en présence d'excès de réactifs, peuvent disparaître au profit d'autres composés. Dans une étude complète, il faut également envisager des conditions initiales proches des rapports stoechiométriques; dans ce cas, il est nécessaire d'accéder simultanément à toutes les concentrations en présence, sans hypothèse préalable ni cas particuliers.

C'est dans ce but que LEFEBVRE (1), généralisant les travaux de SOUCHAY (2) et BYE (3) et les étendant à un nombre quelconque de constituants, établit la méthode de la "surface potentiométrique".

METHODE DE LA SURFACE POTENTIOMETRIQUE.

1) Définition

Soient a molécules d'un produit A et b molécules d'un produit B dans le volume V_1, A et B étant susceptibles de se combiner dans certaines conditions de pH pour former différents complexes.

On les titre par une base (ou un acide) et on trace la courbe C_1 : $pH = f(\tilde{n})$, $\tilde{n}$ étant la quantité de base (ou d'acide) consommée pour a molécules de A et b molécules de B. La même expérience reproduite à différentes dilutions : V_2 V_3 etc... fournit un réseau de courbes analogues : C_2, C_3, etc... On appelle "surface potentiométrique" (pour une valeur déterminée de $\tilde{n}$ et un volume V donné) la surface S limitée par la courbe C correspondant à V, les deux axes de coordonnées et la parallèle à l'axe des pH relative à $\tilde{n}_i$ fixé.

Voir la figure n°1.

Lorsque les complexes formés dépendent du pH, il est préférable de limiter les courbes par une valeur donnée du pH et non de $\tilde{n}$. La surface correspondante est dite surface potentiométrique réduite S_r. Limitée par la courbe C, l'axe des pH et la parallèle à l'axe des $\tilde{n}$ relative au pH fixé, elle diffère de S par la valeur du rectangle $\tilde{n}$ x pH .

Remarques.

a) Dans tout ce qui va suivre, les surfaces envisagées seront toujours des surfaces potentiométriques réduites relatives à une valeur constante du pH ; néanmoins, pour simplifier l'écriture, nous les appellerons S au lieu de S_r.

b) D'autre part, les dilutions sont toujours réalisées en présence d'un sel de base indifférent à concentration élevée. Cela permet de conserver une force ionique fixe, et les constantes d'équilibre apparentes des complexes y seront relatives.

2) Relations de base

La surface réduite s'exprime facilement en fonction des concentrations des constituants; elle est, en effet, dans le cas de l'addition d'une base égale à :

$$S = a \log \frac{(A)}{(A_o)} + b \log \frac{(B)}{(B_o)} + 0{,}43\ (N_o - N) \qquad (1)$$

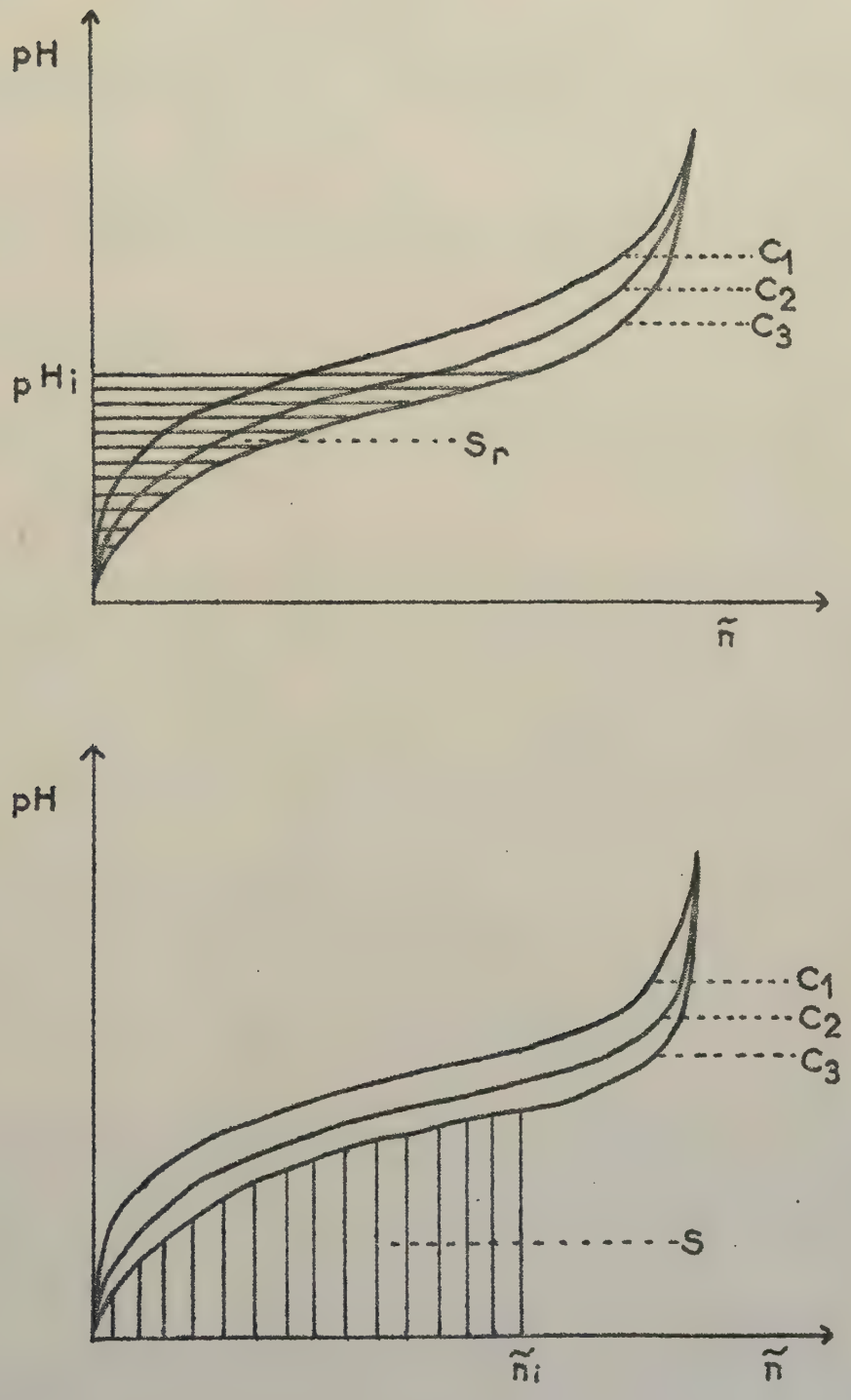


Fig.1

(A_o) et (B_o) sont respectivement égaux à la concentration initiale des corps A et B, soient $\frac{a}{V_1}$ et $\frac{b}{V_1}$, car l'origine des titrages est choisie telle qu'au pH obtenu, A et B ne puissent se combiner. Ils constituent donc un état de référence simple où N_o nombre de particules à l'origine dans le volume V_1 est égal à a+ b.

(A), (B) et N ont la même signification que ci-dessus, mais sont relatifs au pH considéré; ils représentent donc les facteurs inconnus à déterminer.

3) Calcul de N

Le terme N se déduit des variations de S en fonction de la dilution, à pH constant. On démontre (LEFEBVRE (1)) en effet, que :

$$\frac{\partial S}{\partial \log V} = N_o - N \qquad \text{d'où} \qquad N = N_o - \frac{\partial S}{\partial \log V} \quad \text{à pH constant}$$

Pratiquement, cela revient à porter les différentes valeurs S_1 S_2, S_3 ... etc... relatives au pH fixé, en fonction des log V correspondants. La dérivée $\frac{\partial S}{\partial \log V}$ se traduit par la tangente à la courbe obtenue, au point représentatif (S, log V) ou encore par $\frac{\Delta S}{\Delta \log V}$, si l'on considère deux valeurs de S encadrant ce point de très près.

4) Calcul de (A) et (B)

Deux cas peuvent se présenter :

a) (B) est directement accessible grâce à une électrode indicatrice.
Ex : électrode métallique.

Dans ce cas, la résolution de l'équation (1) conduit à (A) et le système est complètement déterminé. Pour aboutir à ce résultat, une seule série d'expériences aura été nécessaire : titrages par la base (ou l'acide) de a molécules de A et b molécules de B successivement dans les volumes V_1, V_2, V_3, etc... avec mesure des valeurs de pH et pB correspondants.

b) Ni (A) ni (B) ne sont directement mesurables.

Il faut alors effectuer d'autres titrages par la base (ou l'acide) de mélanges de A et B mais où la variable sera cette fois, la quantité initiale de B soit b°, b', b", tandis que a et V seront maintenus constants.

Pour chaque valeur de b, le pH est mesuré et porté en fonction de $\tilde{n}$; sur cette courbe, pour chaque pH considéré, on délimite, comme précédemment,

la surface potentiométrique réduite. Le facteur (B) se déduit alors des variations de S en fonction de b car, à pH constant,

$$\frac{\partial S}{\partial b} = \log (B) - \log (B_o) .$$

Pratiquement, cela revient à porter les différentes valeurs de S en fonction de b. $\frac{\partial S}{\partial b}$ représente la tangente à la courbe obtenue au point représentatif (S, b).

(B) étant connu, nous sommes ramené au cas précédent.

Mais la résolution complète du système nécessite, dans ce cas, plusieurs séries d'expériences, car il est indispensable de répéter pour chaque dilution V_1, V_2, V_3 ... etc.. les titrages à b variable.

Le tableau suivant, à double entrée, résume les opérations à réaliser :

Par convention, les indices chiffrés affectés à V donnent les diverses dilutions et les indices ' les différentes valeurs de b, a étant maintenu constant.

Chaque ensemble b - V donne lieu à une courbe de titrage en chaque point de laquelle il est possible d'exprimer la surface potentiométrique réduite.

Dilutions V_1 / Valeurs de b	V_1	V_2	V_3
b°	S°_1	S°_2	S°_3
b'	S'_1	S'_2	S'_3
b''	S''_1	S''_2	S''_3
b'''	S'''_1	S'''_2	S'''_3

Résultats obtenus → N
↓ (B)

La dérivée, par rapport à b, de chaque suite verticale portée en fonction de b, c'est à dire, la tangente au point (S_n, b) est égale à log (B) - log (B_o), pour la dilution correspondante. La dérivée par rapport à log V^o de chaque suite horizontale portée en fonction de log V, soit la tangente au point (S^x, log V) est égale à N_o - N pour la quantité b correspondante. Le tout s'entend pour un pH déterminé.

Des exemples illustrant les deux modes d'application de la méthode de la surface potentiométrique seront donnés plus loin.

BUT DE NOTRE TRAVAIL

1) Les complexes métalliques ont fait l'objet de nombreux travaux. Les principaux "coordinats" peuvent être des radicaux acides - CO_2H : tels les ferriacétates ou aminés - NH_2, telles les ammines principalement étudiées par BJERRUM (4). La présence de ces deux groupements dans une même molécule, comme dans les acides aminés, se traduit par la formation de complexes généralement plus stables, les "chélates" où les liaisons de coordinence forment un cycle.

L'introduction d'une fonction alcool dans une molécule renfermant un autre "coordinat" conduit également à des composés d'un grand intérêt, tels ceux formés par les acides-alcools et connus depuis fort longtemps (liqueur de Fehling). Dans les acides-alcools, en effet, le groupe - OH^- est susceptible de s'ioniser à pH élevé et de contracter avec l'ion métallique des liaisons de coordinence; il en résulte des types de composés stables en milieu alcalin qui n'existent pas avec les autres"coordinats" seuls ; chacun sait que les acides-alcools empêchent la précipitation d'hydroxydes métalliques par les bases fortes.

Ces dérivés d'acides-alcools ont été étudiés récemment en détail dans ce laboratoire (LEFEBVRE (5)) et il était intéressant de savoir ce que donnerait la présence simultanée de groupements OH^- et aminés (et non plus acides) dans la même molécule. A cet effet, nous avons choisi la triéthanolamine : $N(C_2H_4OH)_3$.

Nous avons effectivement trouvé de grandes analogies avec les composés de l'acide tartrique : HOOC - CHOH - CHOH - COOH, en ce qui concerne le cuivre.

2) Le fait de nous cantonner à la triéthanolamine semblerait limiter l'intérêt du travail entrepris. En réalité, les systèmes ions métalliques - triethanolamine donnent naissance à toute une gamme de complexes, et ceux-ci nécessitent des méthodes d'étude aussi probantes que variées. Nous avons voulu montrer sur ces systèmes, l'efficacité de celles que nous venons d'exposer. Un exemple particulièrement intéressant est celui du nickel où l'on ne dispose pas d'électrode indicatrice des ions Ni^{++} et où les concentrations en Ni^{++} et triethanolamine ont pu néanmoins être calculées à l'aide des seules mesures de pH, par un emploi judicieux de ces méthodes.

PLAN DE TRAVAIL

Ayant adopté pour chaque cation (lorsque cela était possible) la méthode générale décrite ci-dessus, nous avons recoupé les conclusions tirées de l'interprétation des mesures, par d'autres méthodes indépendantes de la première et adaptées à chaque cation d'après ses caractères propres. L'existence d'un composé mis en évidence par trois procédés différents peut alors être considérée comme sûre.

Ainsi le système Cu-triethanolamine a-t-il été exploré d'abord par potentiométrie, deux facteurs pH et pCu étant directement mesurés à l'aide d'électrodes appropriées. Ensuite, nous avons vérifié nos résultats grâce à la cryoscopie en milieu salin, la spectrophotométrie dans le visible et même la pplarographie.

Pour le système Ni-triéthanolamine, notre étude a été basée sur la potentiométrie et la spectrophotométrie, puis complétée par la conductimétrie et la cryoscopie.

Dans le cas des complexes du cadmium, l'existence de courbes polarographiques réversibles nous a incité à choisir cette méthode comme base, tandis que nous effectuions, pour confirmer nos résultats, des mesures de solubilité, cryoscopiques, conductimétriques et potentiométriques.

Dans l'étude de ce cation, nous avons été amené, pour ajuster le pH de nos solutions, à utiliser des tampons aux phosphates et carbonates de sodium; cela nous a permis de mettre en évidence des complexes d'un type nouveau dans lesquels entre l'anion, en remplacement partiel ou total des ions OH^-.

Parallèlement à l'étude des phénomènes en solution, nous avons tenté de faire cristalliser des milieux très concentrés en triéthanolamine et divers sels métalliques, à pH variable. L'analyse des cristaux obtenus nous a fait retrouver à l'état solide certains composés existant en solution. De plus, à la faveur de différences de solubilité, une espèce plus riche en triéthanolamine a cristallisé, aux dépens des autres, alors qu'en solution elle n'existait qu'à l'état de traces.

Enfin, les complexes trouvant une application pratique en chimie analytique, nous avons mis au point une méthode de dosage du cuivre (ainsi qu'une autre pour le manganèse)[45] en présence de nombreux cations, basée sur les différences de stabilité des complexes qu'ils forment avec la triéthanolamine.

COMPOSES DU CUIVRE

A) GENERALITES

Les complexes des ions Cu^{++} avec la triethanolamine $N(C_2H_4OH)_3$ (que nous appellerons T pour plus de commodité) ont été souvent étudiés.

C'est d'abord leur préparation à l'état solide qui a fait l'objet des premiers travaux. Ainsi, DUFF (6) isole un hydroxyde complexe : $Cu(OH)_2, T$ tandis que TETTAMANZI (7) et GARELLI (8) font cristalliser un composé d'addition SO_4Cu, 2T et un produit d'alcoolyse : Cl Cu O C_2H_4N $(C_2H_4OH)_2$. HIEBER (9), par contre, n'obtient aucun cristal.

Plus tard, commence l'étude en solution. ARKHIPOV (10-11) montre que la triethanolamine, en milieu ammoniacal, accroît la solubilité de $Cu(OH)_2$ par formation de complexes. Sur la composition de ces derniers, les avis sont partagés. Les uns, ignorant l'effet du pH, trouvent un corps à 4 molécules de T pour 1 Cu^{++}, tel NIKOLAEV (12); d'autres (KORSHUNOV (13)) attribuent aux fonctions alcool un simple effet stabilisant dû à la formation de cycles par les liaisons de coordinence entre le métal et les OH^-; le rapport T/Cu dans les complexes ainsi déterminés varie, suivant les auteurs : HALL (14), KIRSON (15), RIVKIND (16), de 1 à 3.

Les méthodes les plus utilisées sont la spectrophotométrie, la potentiométrie et la polarographie; pour cette dernière, les résultats sont imprécis : JESSOP (17) et SUBRAHMANYA (18) constatent un déplacement du potentiel de demi-vague en fonction du pH, mais le second conclut que l'irréversibilité des courbes ne permet aucune détermination de formules.

Enfin, seuls, deux auteurs accordent un rôle actif aux groupements OH^- : MARTELL (19), envisageant l'hydrolyse des complexes en milieu alcalin, substitue 1 OH^- à une molécule d'eau de coordinence, tandis que BOLLING (20) met en évidence par électrophorèse trois complexes diversement chargés en fonction du pH : $[\bar{T}\ Cu\ \overline{OH}]^+, 2H_2O$ $[\bar{T}\ Cu(OH)_2]^\circ H_2O$ et $[\bar{T}\ Cu\ (OH)_3]^-$

L'introduction des OH^- dans les complexes, ou ce qui revient au même, l'ionisation des fonctions alcool de la triéthanolamine (Note) semble probable lorsqu'on compare l'alcalinisation par la soude d'un sel de cuivre à celle d'un mélange triethanolamine-cuivre; dans le second cas, on constate une absence de précipitation, une variation de coloration passant du bleu au violet et un brusque saut de pH, après addition de 2 OH^- par Cu^{++}. En conséquence, le système étudié comprend trois constituants : T - Cu^{++} - OH^-

---

Note. A l'exemple de certains auteurs, nous avons adopté l'écriture des sels basiques, soit, par exemple : le complexe $T_\alpha Cu_\beta (OH)_\gamma$ renferme $\frac{\alpha}{\beta}$ molécules de T par Cu^{++} et $\frac{\gamma}{\beta}$ ions OH^- par Cu^{++}.

B) POTENTIOMETRIE

I) Choix de la méthode

La potentiométrie est ici particulièrement efficace, car on dispose d'une électrode indicatrice des ions Cu^{++} en milieu non alcalin. Constituée par un fil de platine recouvert d'un dépôt électrolytique de cuivre très fin, elle permet, opposée à une électrode de référence au calomel de déterminer, à chaque instant, l'activité des ions Cu^{++} dans la solution. Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de verre, par l'intermédiaire d'un pH mètre Radiometer 3. L'étalonnage des électrodes est réalisé, soit avec des tamponsde pH connu ou de la soude en concentration connue pour l'électrode de verre, soit avec des solutions légèrement acides de sulfate de cuivre de titre 10^{-2} à 10^{-4} M , pour l'électrode de cuivre. Pour les concentrations en cuivre inférieures à 10^{-4} M nous avons à l'exemple de certains auteurs, extrapolé la courbe : $E_{mv} = f\ (pCu)$.

II) Mode d'application de la méthode.

La triethanolamine T est susceptible d'être salifiée par un acide pour donner un ion TH^+ analogue aux sels d'ammonium. L'équilibre : $TH^+ \rightleftarrows T + H^+$ est régi par une constante $K = \frac{(T)\ (H^+)}{(TH^+)}$.

Nous avons déterminé sa valeur pour une force ionique égale à 2 en effectuant le titrage d'une solution de triethanolamine par de l'acide perchlorique, en milieu perchlorate de sodium 2 M. Dans ces conditions, $K = 6{,}4\ 10^{-9}$. Le perchlorate de sodium a été choisi comme électrolyte de base, car il est le moins susceptible de donner des complexes avec les cations étudiés; son emploi nécessite entre la solution et l'électrode à calomel un pont à chlorure de sodium pour éviter la précipitation du perchlorate de potassium.

Avant d'étudier les complexes, il a fallu déterminer la forme complexante de la triethanolamine, c'est à dire, savoir si TH^+ avait sur les cations une action semblable à celle de T. La mesure de l'activité des ions Cu^{++} dans deux solutions de même force ionique : l'une renfermant SO_4Cu seul, l'autre $SO_4Cu + TH^+$ (celle-ci en présence d'une faible quantité d'acide perchlorique pour faire rétrograder la dissociation $T\,H^+ \rightleftarrows T + H^+$) donne deux résultats identiques , prouvant ainsi l'absence de propriétés complexantes des ions TH^+.

En conséquence, l'étude potentiométrique a porté sur des titrages par la soude de mélanges divers de sels de triethanolammonium et de SO_4Cu (constituants indépendants), à différentes dilutions, au cours desquels étaient mesurés simultanément le pH et $pCu = - \log (Cu^{++})$.

Deux cas se présentent : - (Cu^{++}) et (TH^+) sont en proportions assez voisines.

- (TH^+) est en grand excès par rapport au cuivre.

1/ Premier cas

C'est le domaine d'utilisation de la méthode de la surface potentiométrique (LEFEBVRE (1)). Elle est ici appliquée aux 3 constituants : $TH^+ - Cu^{++} - OH^-$.

Soient a molécules de perchlorate de triethanolammonium et b molécules de sulfate de cuivre dans le volume V_1. La surface potentiométrique réduite s'exprime ainsi :

$$(1) \qquad S = a \log \frac{(TH^+)}{(TH^+_o)} + b \log \frac{(Cu^{++})}{(Cu^{++}_o)} + 0{,}43\,(N_o - N)$$

$$(TH^+_o) = \frac{a}{V_1} \qquad (Cu^{++}_o) = \frac{b}{V_1} \qquad N_o = a + b$$

(Cu^{++}) est mesurée à chaque instant à l'électrode de cuivre. N est déterminé en prenant, à pH constant, la dérivée de S par rapport à log V, puisque : $N = N_o - \frac{\partial S}{\partial \log V}$.

La résolution de l'équation (1) permet de calculer (TH^+). Par suite, on peut déduire, à tout instant, toutes les quantités complexées :

$$Cu^{++}_{compl} = b - V_1 (Cu^{++})$$

$$TH^+_{compl.} = a - V_1 \left[(TH^+) + (T)\right]$$

(T) concentration en triethanolamine libre est égale à $K \frac{(TH^+)}{(H^+)}$, K étant la constante de dissociation relative à l'équilibre $TH^+ \rightleftharpoons T + H^+$.

Remarque : La triethanolamine n'a une action complexante que sous la forme non salifiée, mais comme $T H^+$ est un constituant initial, on peut écrire TH^+ complexé à condition qu'il lui corresponde une quantité $OH^-_{compl.}$ toujours égale ou supérieure, pour satisfaire à la relation : (2)

$$TH^+ + OH^- \rightleftharpoons T + H_2 O$$

$OH^-_{complexé}$. La soude utilisée sert, à la fois à former le complexe, à déplacer T de son sel et à donner des ions OH^- libres, donc :

$$OH^-_{\text{complexé}} = \tilde{n} - V_1 \left[(T) + (OH^-)\right]$$

$$\text{complexes} = \Sigma Q = N - V_1 \left[(TH^+) + (T) + (Cu^{++}) + (OH^-)\right]$$

Les rapports tels que : $\frac{TH^+ \text{ compl.}}{Cu^{++} \text{ compl.}}$ représentent les coefficients de réaction.

Les rapports tels que : $\frac{Cu^{++} \text{ compl.}}{\Sigma Q}$ " la condensation

Ex : $\frac{TH^+ \text{ compl.}}{Cu^{++} \text{ compl.}} = 1$ $\frac{OH^- \text{ compl.}}{Cu^{++} \text{ compl.}} = 2$ $\frac{Cu^{++} \text{ compl.}}{\Sigma Q} = 1$.

Cela correspond à :

$$TH^+ + Cu^{++} + 2\ OH^- \rightleftarrows \left[(TH)(Cu)(OH)_2\right]^{++} \text{ ou } \left[T\ Cu\right]^{++}$$

Nous avons adopté une notation systématique pour les différents complexes : chacun est symbolisé par la lettre Q affectée d'une série de chiffres dont le nombre est égal à celui des constituants du complexe; l'ordre de ces chiffres est ainsi déterminé : le 1er représente T, le 2ème le métal, le 3ème les OH^- etc... et leur valeur exprime les coefficients de réaction respectifs.

Ainsi le composé ci-dessus sera noté : $Q_{1,1,0}$

2/ Deuxième cas

Lorsque TH^+ est en gros excès par rapport à Cu^{++}, on peut admettre que (TH^+_o) est peu différent de $(TH^+) + (T)$, d'où, en première approximation, le système est déterminé si l'on mesure pH et pCu.

III) Etude des solutions proches des rapports stoechiométriques.

1°) Conditions initiales

Des expériences préliminaires ont montré que, pour maintenir le cuivre en solution tout au long des titrages, il était nécessaire de prendre un rapport $\frac{TH^+_o}{Cu^{++}_o} \# 2,5$.

Nous avons donc adopté a = 2,5 b = 1,01 V variant de 6,25 à 62,5 litres.

2°) Etude des courbes de titrage

La figure n° 2 représente les courbes de neutralisation par NaOH de 2,5 mol. de ClO_4TH + 1,01 mol. SO_4Cu contenues respectivement dans des volumes V = 6,25 - 12,5 - 31,25 - 62,5 litres - à force ionique constante assurée par ClO_4Na 2 M.

En abscisses : la quantité $\tilde{n}$ de NaOH consommée, en ordonnées le pH.

Ces courbes présentent : - un point d'équivalence correspondant à la consommation de $2OH^-$.

- un point de concours pour $\tilde{n} = 2,5$
- un autre point d'équivalence pour $\tilde{n} = 4,5$

a) Point équivalent

Un point équivalent correspondant généralement à une seule espèce, nous avons évalué à un pH voisin du premier, les quantités complexées des différents constituants :

Ex : a = 2,5 b = 1,01 V = 6,25 S = -3,73 (x) $\tilde{n} = 2$

pH = 6,45 pCu = 4,57 $\frac{\partial S}{\partial \log V} = 1,53$ $N = N_o - 1,53 = 3,51 - 1,53 = 1,98$

Par application de la formule (1), il vient :

$$-3,73 = 2,5 \left[\log(TH^+) - \log \frac{2,5}{6,25}\right] + 1,01 \left[(-4,57) - \log \frac{1,01}{6,25}\right] + 0,43 \times 1,53$$

On en déduit :

$$(TH^+) = 2,33\ 10^{-1} \quad \text{et} \quad (T) = K\frac{(TH^+)}{(H^+)} = \frac{6,4\ 10^{-9} \times 2,33\ 10^{-1}}{3,55\ 10^{-7}} = 4,25\ 10^{-3}$$

D'après les formules (2), il s'ensuit :

$$TH^+ \text{ complexé} = 2,5 - 6,25 \left[2,33\ 10^{-1} + 4,25\ 10^{-3}\right] = 1,08 \text{ en molg dans } 6,25 \text{ l. de solution.}$$

Cu^{++} complexé $\neq$ 1,01

OH^- complexé = 2,00 - 6,25 x $4,25\ 10^{-3}$ = 1,98

$$\Sigma Q = 1,98 - 6,25 \left[2,33\ 10^{-1} + 4,25\ 10^{-3}\right] = 0,498$$

D'où

$$\frac{Cu^{++} \text{ compl.}}{\Sigma Q} \neq 2 \qquad \frac{TH^+ \text{ compl}}{Cu^{++} \text{ compl.}} \neq 1 \qquad \frac{OH^- \text{ compl.}}{Cu^{++} \text{ compl.}} \neq 2$$

(x) La surface est comptée négativement car il s'agit de la surface réduite S_r égale à $S - \tilde{n}pH$.

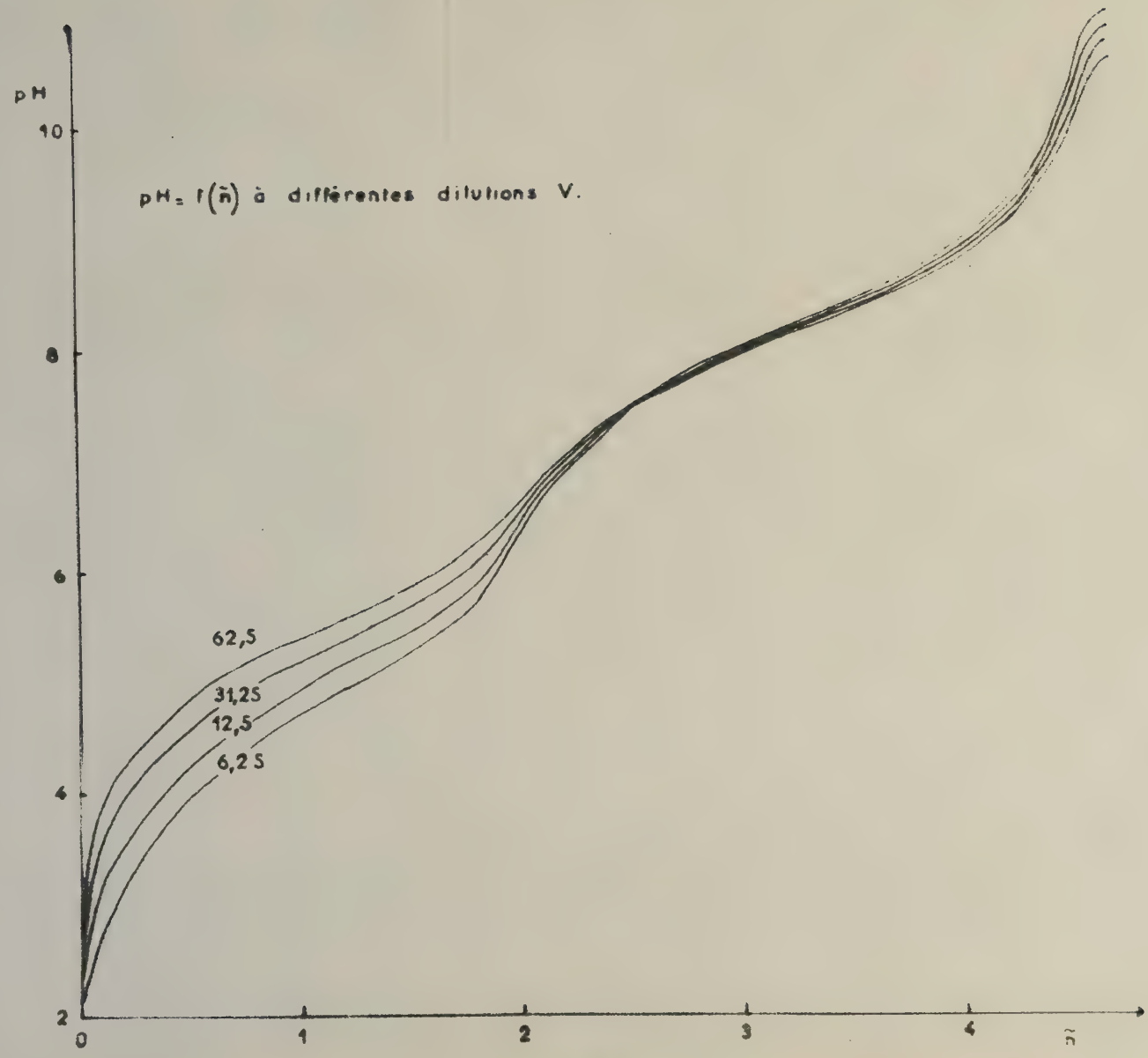

pH
10
8
6
4
2
pH = f(ñ) à différentes dilutions V.
62,5
31,25
12,5
6,25
0
1
2
3
4
ñ

Fig. 2

Il doit donc se former en ce point un ion complexe bicondensé en cuivre et TH^+ et nécessitant pour sa formation 4 OH^- . Soit :

$$2\ TH^+ + 2\ Cu^{++} + 4\ OH^- \rightleftharpoons [(TH^+)_2\ Cu_2(OH)_4] \quad \text{ou} \quad [T_2\ Cu_2\ (OH)_2]^{++}$$

D'après les conventions exposées plus haut, ce composé est $Q_{2,2,2}$.

A partir des concentrations des constituants libres au pH considéré, il est possible de calculer sa constante de dissociation $K_{2,2,2}$ à la force ionique utilisée.

$$K_{2,2,2} = \frac{(T)^2\ (Cu^{++})^2\ (OH^-)^2}{(Q_{2,2,2})}$$

Nous avons trouvé $K_{2,2,2} = 10^{-27,9}$ $\qquad pK_{2,2,2} = 27,9$

Le tableau suivant résume les résultats obtenus aux autres dilutions, à pH = 6,45.

Tableau I

V	$\bar{n}$	pCu	S	$\frac{\partial S}{\partial \log V}$	Cu^{++}_{compl}	TH^+_{compl}	OH^-_{compl}	Q	$pK_{2,2,2}$
12,5	1,99	4,40	- 3,26	1,50	1,01	1,01	1,97	0,52	27,88
31,25	1,95	4,19	- 2,70	1,46	1,01	1,04	1,93	0,57	27,9
62,5	1,89	3,95	- 2,27	1,42	1,01	1,16	1,87	0,73	27,8

Remarque : Lorsque la dilution augmente, le complexe semble se décondenser au profit d'une forme monomère, car $\frac{Cu^{++}\ compl}{Q}$ diminue.

A partir de ce premier complexe, il est possible d'explorer les zones de pH de part et d'autre du premier point d'équivalence.

En effet, au fur et à mesure que l'on s'en éloigne, on peut supposer une transformation progressive de $Q_{2,2,2}$ en d'autres espèces, ce qui implique la coexistence de plusieurs complexes. Il est facile d'évaluer en chaque point la proportion de $Q_{2,2,2}$ à l'aide de sa constante de dissociation et, par suite, de calculer les quantités complexées formant les autres composés.

b) Etude de la zone de pH < 6,45

Dans le tableau ci-dessous sont reportées les quantités complexées évaluées comme précédemment.

Tableau II

pH	4,65	4,99	5,23		5,36		5,83		
V	6,25	6,25	6,25	12,5	6,25	12,5	6,25	12,5	31,25
$\tilde{n}$	0,94	1,25	1,46	1,26	1,55	1,38	1,83	1,775	1,625
pCu	1,52	1,96	2,30	2,23	2,53	2,42	3,38	3,24	3,09
S	-0,83	-1,21	-1,54	-1,18	-1,735	-1,35	-2,53	-3,00	-1,59
$\frac{\partial S}{\partial \log V}$	1,02	1,20	1,26	1,09	1,30	1,16	1,46	1,38	1,29
$Cu^{++}_{compl.}$	0,82	0,94	0,98	0,935	0,99	0,96	1,005	0,995	0,98
$TH^{+}_{compl.}$	0,98	1,00	1,01	0,945	1,01	0,975	1,02	1,00	0,985
$OH^{-}_{compl.}$	0,97	1,25	1,46	1,26	1,55	1,38	1,83	1,77	1,62
ΣQ	0,94	0,81	0,73	0,77	0,70	0,76	0,56	0,61	0,665

A tous les pH sauf 4,65, on constate que :

$$2 > \frac{Cu^{++}\ compl}{\Sigma Q} > 1 \qquad \frac{TH^{+}\ compl.}{Cu^{++}\ compl.} \neq 1 \qquad 2 > \frac{OH^{-}\ compl.}{Cu^{++}\ compl.} > 1$$

Par conséquent, il doit exister en plus de $\left[T_2\ Cu_2\ (OH)_2\right]^{++}$ au moins un complexe de condensation inférieure et utilisant pour se former moins de 2 OH^{-} par Cu^{++}. Pour connaître les quantités complexées intervenant, il suffit de soustraire des résultats ci-dessus les fractions revenant au complexe bicondensé, sachant qu'à chaque instnat :

$$(Q_{2,2,2}) = \frac{(T)^2\ (Cu^{++})^2 (OH^{-})^2}{K_{2,2,2}} \qquad \text{et} \qquad (Q_{2,2,2}) = \frac{Q_{2,2,2}}{V}$$

Il vient :

(3)

Cu^{++} restant = $Cu^{++}_{compl.} - 2\ Q_{2,2,2}$ car il intervient 2 Cu^{++} dans $Q_{2,2,2}$

TH^{+} restant = $TH^{+}_{compl.} - 2\ Q_{2,2,2}$ " " " 2 TH^{+} " "

OH^{-} restant = $OH^{-}_{compl.} - 4\ Q_{2,2,2}$ " " " 4 OH^{-} " "

Q restant = $\Sigma Q - Q_{2,2,2}$

Tableau des résultats III

pH	4,99	5,23		5,36		5,83		
V	6,25	6,25	12,5	6,25	12,5	6,25	12,5	31,25
$Q_{2,2,2}$	0,13	0,245	0,18	0,28	0,24	0,415	0,405	0,335
Cu^{++}_{rest}	0,68	0,49	0,57	0,425	0,48	0,175	0,19	0,312
TH^{+} rest	0,74	0,52	0,59	0,445	0,49	0,19	0,185	0,312
OH^{-} rest	0,73	0,49	0,545	0,43	0,42	0,17	0,15	0,285
Q rest.	0,69	0,485	0,59	0,42	0,52	0,145	0,205	0,33
$pK_{1,1,0}$	4,82	4,77	4,78	4,82	4,78	4,76	4,74	4,79

Les rapports de ces différentes valeurs montrent qu'il se forme un complexe non condensé, car

$$\frac{Cu^{++}\ rest}{Q\ rest} \neq 1$$

et nécessitant 1 OH^{-} c'est à dire :

$[(TH)\ Cu(OH)]$ ou $[T\ Cu]^{++}$. Ce complexe $Q_{1,1,0}$ a une constante égale à $K_{1,1,0} \neq 10^{-4,78}$

Remarque : à pH = 4,65, $Q_{2,2,2}$ n'existe pas encore et seul $Q_{1,1,0}$ est en solution.

D'autre part, le léger excès de TH^{+} complexé par rapport à $Cu^{++}_{compl.}$ peut être dû à la présence d'un complexe $[T_2\ Cu]^{++}$ n'existant dans ces conditions qu'à l'état de traces.

c) Etude de la zone comprise entre le 1er point d'équivalence et le point de concours.

Un point de concours indique un maximum de condensation, si bien qu'on peut s'attendre à l'apparition de complexes nouveaux.

TABLEAU IV

pH	6,77				7,05				7,46			
V	6,25	12,5	31,25	62,5	6,25	12,5	31,25	62,5	6,25	12,5	31,25	62,5
$\tilde{n}$	2,13	2,115	2,075	2,05	2,25	2,24	2,23	2,21	2,49	2,49	2,49	2,49
pCu	5,25	5,05	4,79	4,62	5,85	5,64	5,38	5,19	6,72	6,51	6,27	6,08
S	-4,40	-3,925	-3,345	-2,905	-5,02	-4,535	-3,95	-3,50	-5,99	-5,50	-4,91	-4,45
$\frac{\partial S}{\partial \log V}$	1,56	1,52	1,48	1,45	1,60	1,55	1,50	1,49	1,67	1,59	1,50	1,50
Cu^{++} compl.	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
TH^{+} compl.	1,01	1,02	1,09	1,11	1,00	1,01	1,06	1,11	1,02	0,99	1,01	1,05
OH^{-} compl.	2,075	2,05	2,02	2,00	2,09	2,13	2,12	2,10	2,24	2,24	2,26	2,26
ΣQ	0,46	0,51	0,61	0,65	0,41	0,47	0,57	0,62	0,355	0,40	0,505	0,55

$\frac{TH^{+}\ compl.}{Cu^{++}\ compl.}$ est constamment peu différent de 1 tandis que $\frac{OH^{-}\ compl.}{Cu^{++}\ compl.}$ est $\geqslant 2$. Par contre, suivant la dilution $\frac{Cu^{++}\ compl}{\Sigma Q}$ est ou non supérieur à 2.

D'après ces données, il est probable qu'à chaque pH, existe encore le complexe $Q_{2,2,2}$ - Eliminons, comme précédemment, à l'aide des équations (3) les quantités lui revenant. Les quantités complexées restantes sont reportées dans le tableau V.

Tableau V

pH	6,77				7,05				7,46			
V	6,25	12,5	31,25	62,5	6,25	12,5	31,25	62,5	6,25	12,5	31,25	62,5
$Q_{2,2,2}$	0,415	0,51	0,61	0,65	0,33	0,425	0,570	0,62	0,207	0,29	0,345	0,375
Cu^{++} rest	0,180	0	≠ 0	≠ 0	0,350	0,16	≠ 0	≠ 0	0,595	0,430	0,320	0,260
TH^{+} rest.	0,180	0	≠ 0	≠ 0	0,34	0,162	0	≠ 0	0,606	0,41	0,320	0,30
OH^{-} rest.	0,415	0	0	0	0,77	0,430	0	≠ 0	1,41	1,08	0,88	0,76
Q rest.	0,045	0	0	0	0,081	0,045	0	0	0,149	0,11	0,16	0,18
$pK_{4,4,5}$	63,3				63,4	63,3			63,6	63,6		
$pK_{2,2,4}$											40,6	40,6

Il ressort de ces résultats que :

- aux concentrations les plus fortes :

$$\frac{TH^+ \text{ rest.}}{Cu^{++} \text{ rest.}} \# 1, \quad \frac{Cu^{++} \text{ rest.}}{Q \text{ rest.}} \# 4, \quad \frac{OH \text{ rest.}}{Cu^{++} \text{ rest.}} \# 2{,}25$$

ce qui correspond à un complexe tetracondensé en cuivre et triéthanolamine, ayant besoin de 2,25 OH^- par Cu^{++} pour se former.

$$4\ TH^+ + 4\ Cu^{++} + 9\ OH^- \rightleftharpoons \left[(TH^+)_4\ Cu_4\ (OH^-)_9\right] \text{ ou } \left[T_4Cu_4(OH)_5\right]^{+++}$$

Ce corps $Q_{4,4,5}$ a pour constante $K_{4,4,5} = 10^{-63,5}$

Ici apparaît l'analogie avec les complexes tartriques du cuivre. En effet, LEFEBVRE (5) a prouvé l'existence d'un composé renfermant également 1,25 OH^- par Cu^{++}, mais deux fois plus condensé que $Q_{4,4,5}$, c'est à dire octocondensé.

- aux fortes dilutions, $Q_{2,2,2}$ existe seul en solution jusqu'à pH=7,05. Au delà, semble apparaître un nouveau composé tel que :

$$\frac{TH^+ \text{ rest.}}{Cu^{++} \text{ rest.}} \# 1, \quad \frac{OH^- \text{ rest.}}{Cu^{++} \text{ rest.}} \# 3 \quad \text{et} \quad \frac{Cu^{++} \text{ rest.}}{Q \text{ rest.}} \# 2.$$

L'étude de la zone supérieure de pH va confirmer son existence.

d) Zone de pH supérieur à 7.46

Evaluation des quantités complexées.

Tableau VI

pH	7,78				8,00			
V	6,25	12,5	31,25	62,5	6,25	12,5	31,25	62,5
$\tilde{n}$	2,74	2,75	2,77	2,79	2,96	3,00	3,02	3,04
pCu	7,38	7,18	6,95	6,77	7,84	7,63	7,39	7,23
S	-6,83	-6,35	-5,75	-5,30	-7,47	-6,99	-6,38	-5,93
$\frac{\partial \delta}{\partial \log V}$	1,65	1,57	1,50	1,50	1,63	1,56	1,50	1,50
Cu^{++} compl.	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
TH^+ compl.	1,01	0,995	0,99	1,02	0,99	0,995	0,995	1
OH^- compl.	2,32	2,34	2,36	2,38	2,37	2.41	2,44	2,45
ΣQ	0,366	0,427	0,49	0,52	0,374	0,43	0,495	0,50
Q_{222}			0,29	0,38			0,27	0,28
Cu^{++} rest.			0,430	0,25			0,470	0,450
TH^+ rest.			0,41	0,26			0,45	0,44
OH^- rest.			1,20	0,86			1,36	1,33
Q rest.			0,20	0,14			0,225	0,22
$pK_{2,2,4}$			40,3	40,3			40,1	40,1

Il faut encore distinguer entre les concentrations supérieures et inférieures. Pour ces dernières :

$$\frac{TH^+ \text{ compl.}}{Cu^{++} \text{ compl.}} \neq 1 \qquad \frac{Cu^{++} \text{ compl.}}{\Sigma Q} \neq 2 \quad \text{et} \quad 3 > \frac{OH^- \text{ compl.}}{Cu^{++} \text{ compl.}} > 2$$

Les complexes présents en solution sont donc bicondensés et l'un d'entre eux est sûrement $Q_{2,2,2}$. Après élimination des quantités de réactifs lui appartenant, il reste :

$$\frac{TH^+ \text{ rest.}}{Cu^{++} \text{ rest.}} \neq 1 \qquad \frac{Cu^{++} \text{ rest.}}{Q \text{ rest.}} \neq 2 \qquad \frac{OH^- \text{ rest.}}{Cu^{++} \text{ rest.}} \neq 3$$

Cela correspond à un complexe $Q_{2,2,4} = \left[(TH)_2\ Cu_2\ (OH)_6\right]$ ou $\left[T_2Cu_2(OH)_4\right]^0$ de constante $K_{2,2,4} = 10^{-40,2}$ analogue à celui rencontré à pH = 7,46 aux mêmes dilutions.

Aux concentrations supérieures, le problème est plus délicat :

$$\frac{TH^+ \text{ compl.}}{Cu^{++} \text{ compl.}} \neq 1 \qquad \frac{Cu^{++} \text{ compl.}}{\Sigma Q} > 2 \qquad 3 > \frac{OH^- \text{ compl.}}{Cu^{++} \text{ compl.}} > 2$$

La condensation moyenne reste élevée, suggérant la présence de $Q_{4,4,5}$ mais l'élévation du rapport

$$\frac{OH^- \text{ compl.}}{Cu^{++} \text{ compl}}$$

rend plausible l'existence de complexes riches en OH^-.

Le complexe tétracondensé étant unique, il est logique de l'éliminer en premier. Par analogie avec les équations (3), nous pouvons écrire :

$$Q_{4,4,5} = \frac{(T)^4\ (Cu^{++})^4\ (OH^-)^5}{K_{4,4,5}} \qquad \text{et} \qquad Q_{4,4,5} = V(Q_{4,4,5})$$

$Q_{4,4,5}$ représente la quantité de complexe tandis $(Q_{4,4,5})$ est égale à la concentration dans le volume V.

Cu^{++} rest = Cu^{++} compl. - 4 $Q_{4,4,5}$ car il intervient 4 Cu^{++} par complexe

TH^+ rest = TH^+ compl. - 4 $Q_{4,4,5}$ " " 4 TH^+ " "

OH^- rest = OH^- compl. - 9 $Q_{4,4,5}$ " " 9 OH^- " "

Q rest. = $\Sigma Q - Q_{4,4,5}$

Tous calculs faits, l'examen de ces quantités permet d'établir que :

$$\frac{TH^+ \text{ rest}}{Cu^{++} \text{ rest}} \neq 1 \qquad \frac{Cu^{++} \text{ rest.}}{Q \text{ rest.}} \neq 2 \quad \text{et} \quad 3 > \frac{OH^- \text{ rest.}}{Cu^{++} \text{ rest.}} > 2$$

Nous sommes ramené au cas des fortes dilutions où coexistent $Q_{2,2,2}$ et $Q_{2,2,4}$. En procédant de façon analogue, par déductions successives nous retrouvons en effet en plus de $Q_{2,2,2}$ un complexe bicondensé à 2 OH^- par Cu^{++} dont la constante est égale : $K_{2,2,4} = 10^{-40,1}$.

Au delà de pH = 8, les indications données par l'électrode de cuivre ne sont plus assez précises pour les appliquer à la méthode de la surface potentiométrique. Seul, le 2ème point d'équivalence peut fournir des indications sur le système, pour des pH voisins de 10. Sa position (il a lieu pour $\bar{n} = 4,5$) impose au complexe existant en cet endroit de renfermer 2OH^- par Cu^{++}, les 2,5 OH^-/Cu^{++} restants ayant été utilisés pour transformer intégralement TH^+ en T. La formation des complexes et la libération de T provenant de TH^+ en excès ont d'ailleurs lieu simultanément.

D'autre part, $\frac{\partial S}{\partial \log V}$ évalué entre les deux points d'équivalence est pratiquement nul, ce qui signifie que, le nombre des particules en solution étant identique, la condensation des complexes est la même. Nous retrouvons ici $Q_{2,2,4}$ totalement et exclusivement formé dans cette zone de pH.

En résumé, l'étude précédente a permis d'identifier 4 ions complexes:

$$\left[TCu\right]^{++} \quad \left[T_2Cu_2(OH)_2\right]^{++} \quad \left[T_4Cu_4(OH)_5\right]^{+++} \quad \left[T_2Cu_2(OH)_4\right]^{\circ}$$

Il est possible de tracer un diagramme de répartition en fonction du pH sachant que :

$$\% \; Cu^{++}_{\text{libre}} = \frac{(Cu^{++})}{(Cu^{++}_o)} \qquad \% \; Q_{1,1,0} = \frac{(Q_{1,1,0})}{(Cu^{++}_o)} \qquad \% \; Q_{2,2,2} = \frac{2\,(Q_{2,2,2})}{(Cu^{++}_o)}$$

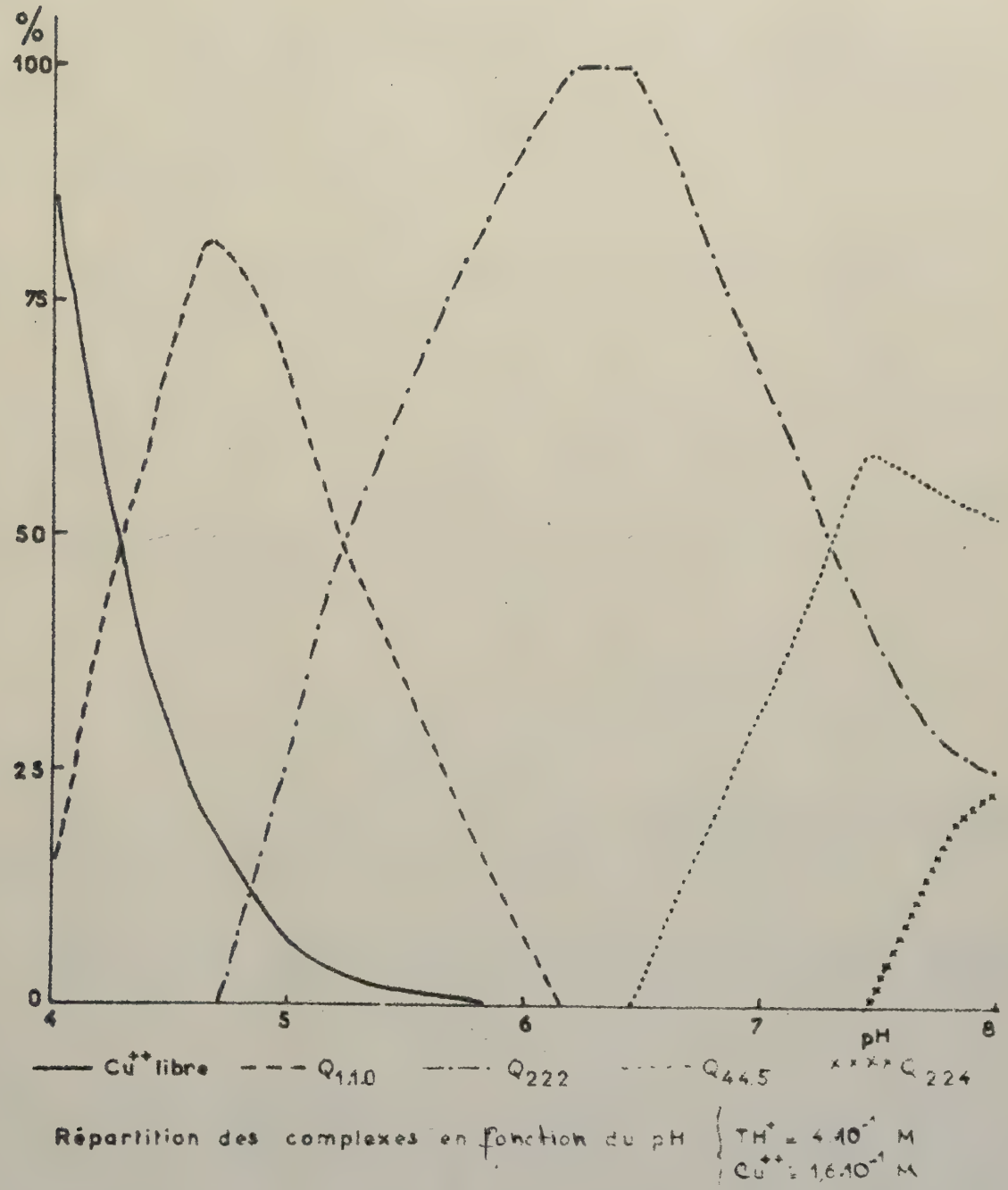
$$\% \; Q_{4,4,5} = \frac{4(Q_{4,4,5})}{(Cu^{++}_o)} \qquad \% \; Q_{2,2,4} = \frac{2(Q_{2,2,4})}{(Cu^{++}_o)}$$

Représenté sur la courbe n° 3, il est relatif à 2,5 mol. ClO_4TH, 1,01 mol. SO_4Cu dans 6,25 litres de solution.

IV - Etude des solutions renfermant un gros excès de complexant

Cette étude nous permet de rechercher s'il existe des complexes plus riches en triéthanolamine que les précédents.

Nous avons donc neutralisé par de la soude des mélanges de SO_4Cu $4\,10^{-3}$ M et ClO_4TH $8\,10^{-2}$ - $1,28\,10^{-1}$ - $2\,10^{-1}$ - $2,56\,10^{-1}$ et $3,2\,10^{-1}$ M (soit des rap-



Répartition des complexes en fonction du pH $\begin{cases} TH^{+} = 4.10^{-1}\ M \\ Cu^{++} = 1,6.10^{-1}\ M \end{cases}$

Fig. 3

ports $\frac{TH^+}{Cu^{++}}$ = 20 - 32 - 50 - 64 - 80), à force ionique constante assurée par ClO_4Na 2M.

Au cours des titrages, nous mesurions pH et pCu - voir courbe n° 4.

En première approximation, $(T_{libre}) + (TH^+)_{libre} \# (TH^+_o) \# (T)_{libre}\left[1+\frac{(H^+)}{K}\right]$

d'où $(T) \# \frac{(TH^+_o)}{1+\frac{(H^+)}{K}}$

Les trois constituants étant déterminés, le système l'est également.

Chaque équilibre est de la forme :

$\alpha T + \beta Cu^{++} + \gamma OH^- \rightleftharpoons Q$. soit en dérivées logarithmiques:

$\alpha d\log(T) + \beta d\log Cu^{++} + \gamma dpH = d\log(Q) + d\log K$

Le deuxième membre peut être considéré comme nul, car il y a un tel excès de triethanolamine que tout le cuivre est constamment complexé (nous l'avons considéré comme tel lorsque

$$Cu^{++} < \frac{(Cu^{++}_o)}{20}$$

D'autre part, à pH constant, le terme en dpH est aussi nul.

D'où : $\alpha\, \partial \log(T) - \beta\, \partial p\, Cu = 0$

Donc, si on trace les courbes $pCu = f[-\log(T)]$ à divers pH, on doit obtenir des faisceaux de droites dont les pentes représentent $\frac{\alpha}{\beta}$, rapport des coefficients de réaction.

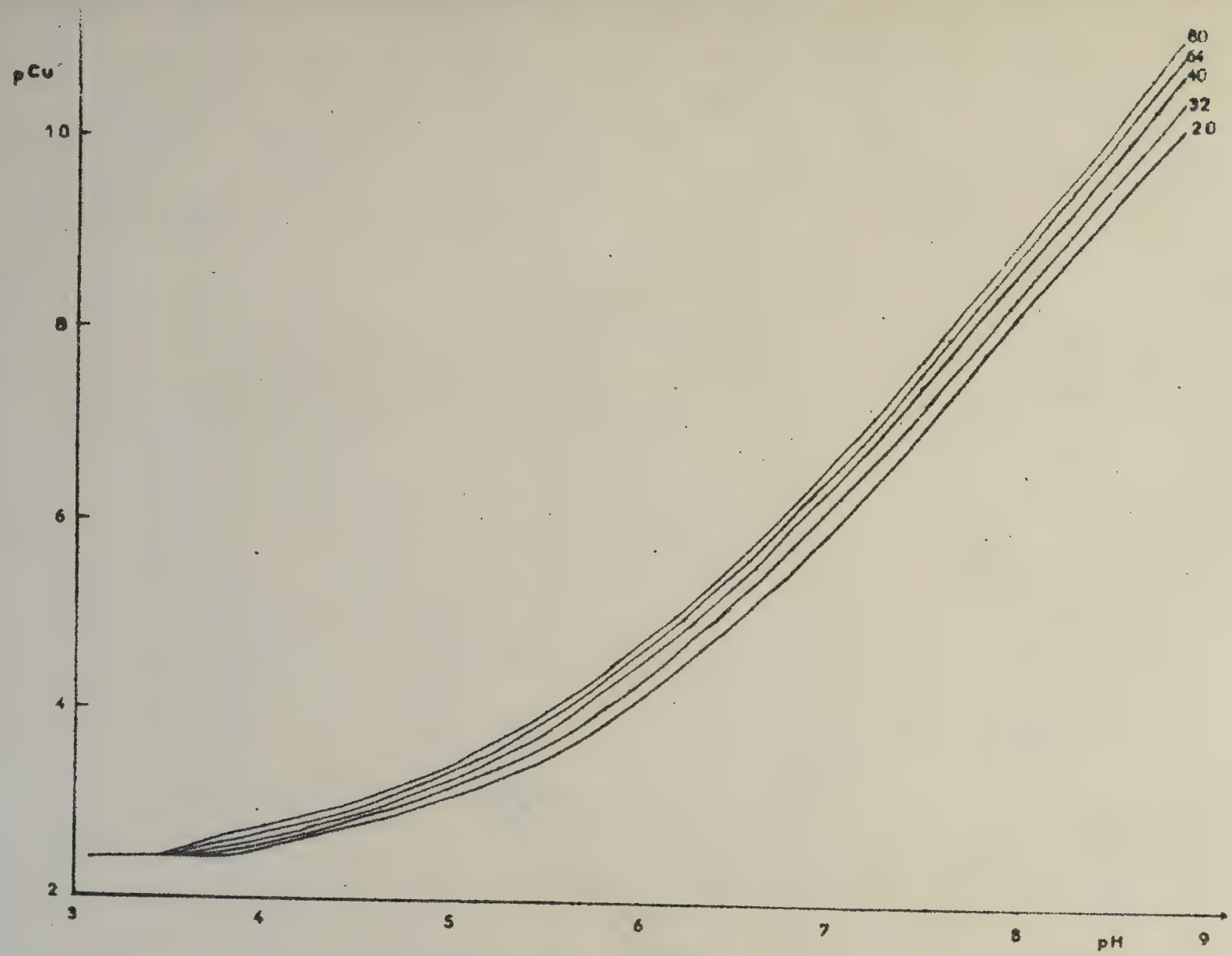
A partir de ces coefficients approchés, il est possible de recalculer exactement (T) en ne négligeant plus la fraction complexée égale à $\frac{\alpha}{\beta}(Cu^{++}_o)$

puisque $(Cu^{++}_o) = \beta(Q)$ et qu'il y a α T par Q

$$(T) = \frac{(TH^+_o) - \frac{\alpha}{\beta}(Cu^{++}_o)}{1+\frac{(H^+)}{K}}$$

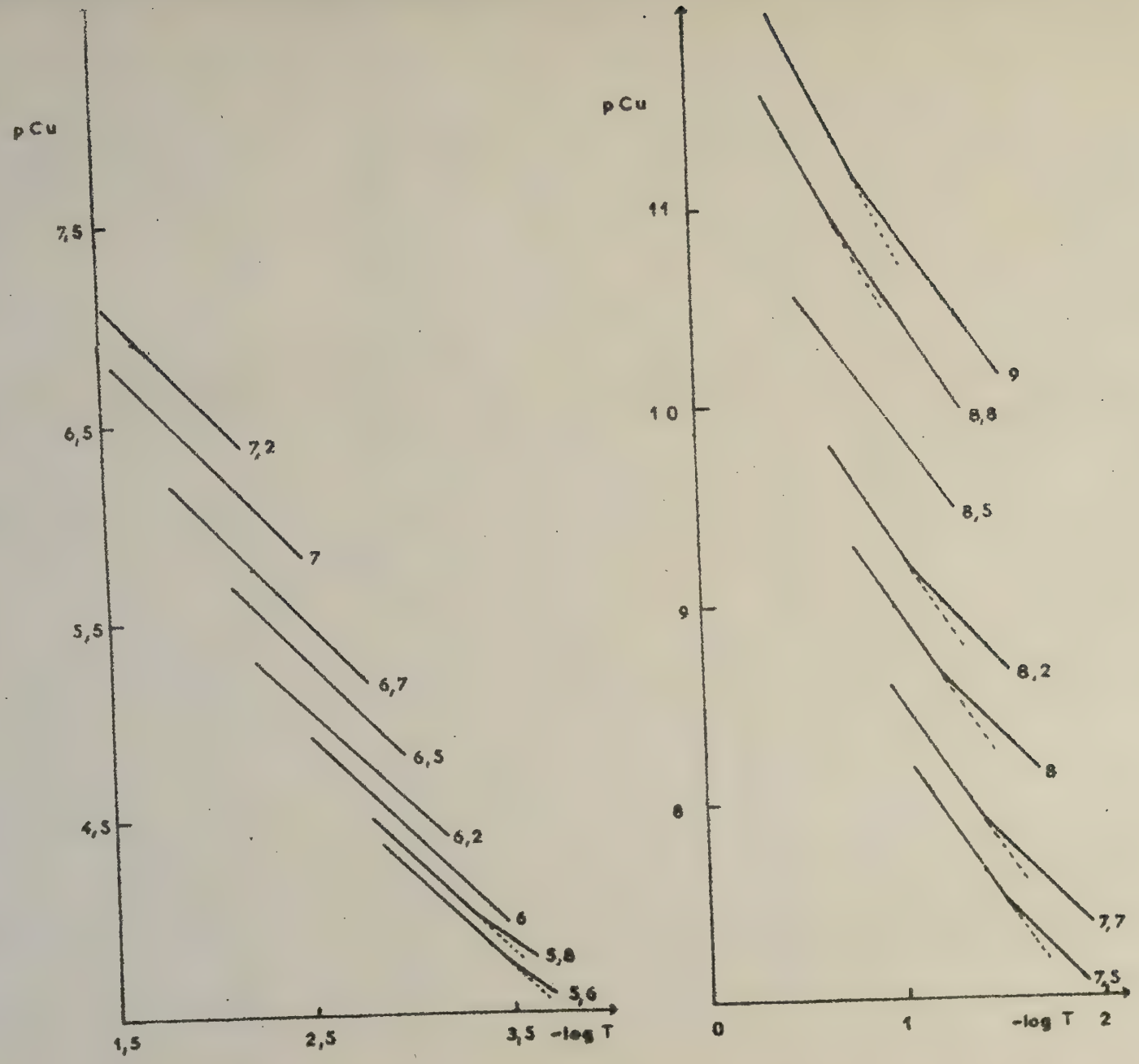
Les courbes $pCu = f(-\log(T))$ sont représentées sur la figure n° 5

On peut en tirer les conclusions suivantes :



$pCu = f(pH)$ à divers rapports $\frac{TH^+}{Cu^{++}}$

Fig. 4



pCu = f(log T corrigés) à divers pH

Fig. 5

Tableau VII

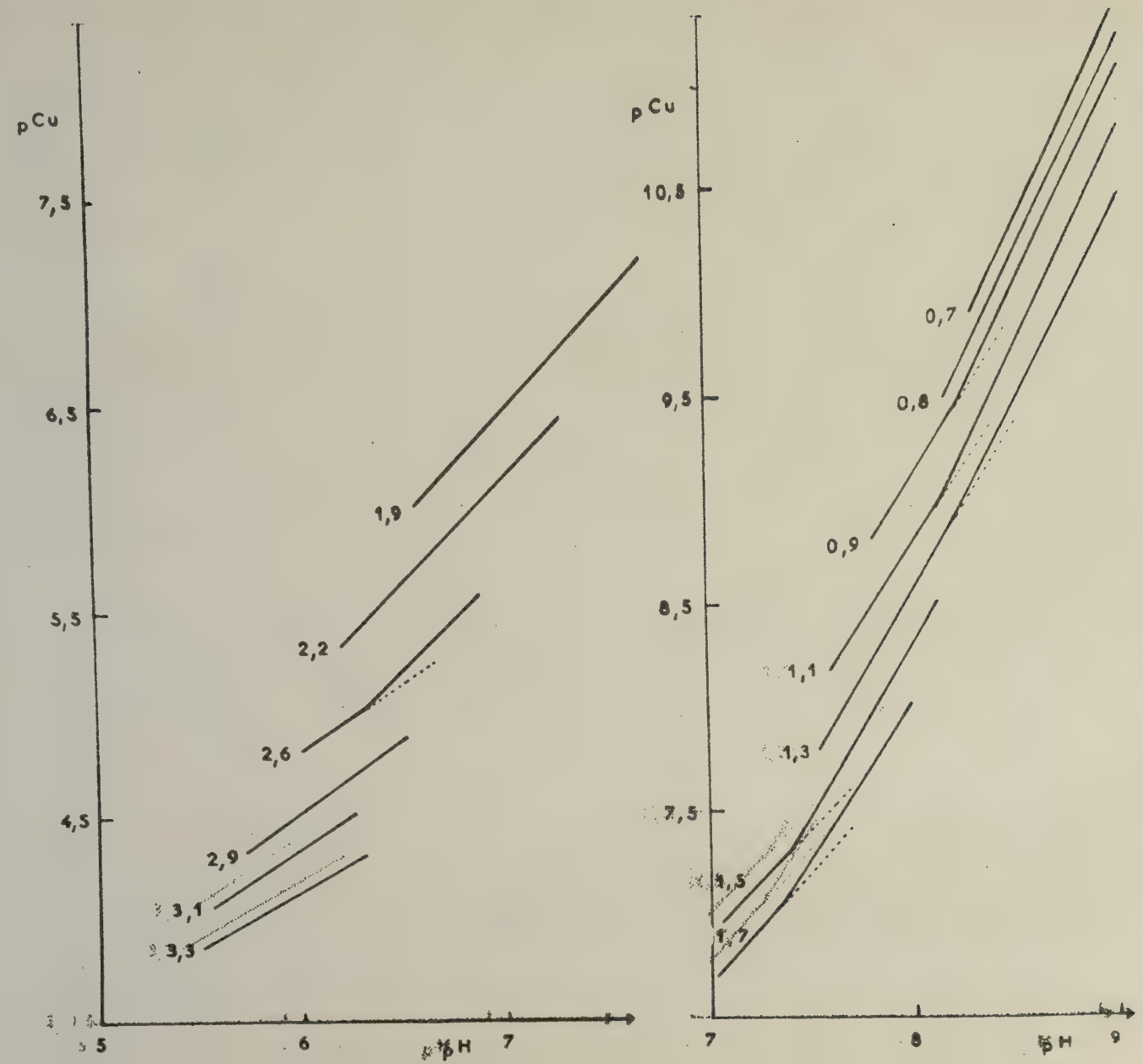
$\frac{\alpha}{\beta} < 1$	à pH = 5,6	et	$-\log(T) > 3,3$
$\frac{\alpha}{\beta} = 1$	$7,5 > pH \geqslant 5,6$		$3,3 \geqslant -\log(T) \geqslant 1,5$
	pH = 7,7		$-\log(T) \geqslant 1,4$
	pH = 8		$-\log(T) \geqslant 1,3$
	pH = 8,1		$-\log(T) \geqslant 1,2$

$2 > \frac{\alpha}{\beta} > 1$	à pH = 7,5	et	$-\log(T) < 1,5$
	pH = 7,7		$-\log(T) < 1,4$
"	$8,8 > pH > 8$		$1,2 > -\log(T) > 0,7$
	pH = 9		$1,2 > -\log(T) > 0,8$
$\frac{\alpha}{\beta} = 2$	pH = 8,8		$-\log(T) \leqslant 0,7$
	pH = 9		$-\log(T) \leqslant 0,8$

Par analogie, on peut établir le réseau des courbes pCu = f(pH) pour différentes valeurs de - log (T) : fig n° 6. Les pentes des droites représentent cette fois $\frac{\gamma}{\beta}$.

Tableau VIII

$\frac{\gamma}{\beta} < 1$	$6,2 > pH > 5,6$		$3,3 > -\log(T) \geqslant 2,7$
$\frac{\gamma}{\beta} = 1$	$7,2 > pH > 6,2$		$2,6 \geqslant -\log(T) \geqslant 1,5$
	pH = 7,5		$-\log(T) \geqslant 1,9$
$2 > \frac{\gamma}{\beta} > 1$	$8,1 > pH > 7,5$		$1,9 > -\log(T) \geqslant 0,9$
$\frac{\gamma}{\beta} = 2$	pH = 8,2		$-\log(T) < 0,9$
	$9 > pH > 8,3$		$-\log(T) \leqslant 1,3$



$pCu = f(pH)$ à divers $\log(T)$ Fig. 6

En combinant les deux séries de résultats, il est possible de délimiter des zones de pH et des concentrations de triethanolamine où $\frac{\alpha}{\beta}$ et $\frac{\gamma}{\beta}$ aient des valeurs précises. Le tableau ci-dessous permet de les définir.

Tableau IX

$\frac{\alpha}{\beta} = 1$	et $1 > \frac{\gamma}{\beta} > 0$	$6,2 > pH > 5,6$	$3,3 > -\log(T) \geq 2,7$
$\frac{\alpha}{\beta} = 1$	$\frac{\gamma}{\beta} = 1$	$7,2 > pH > 6,2$	$2,6 \geq -\log(T) \geq 1,5$
		$pH = 7,5$	$-\log(T) \geq 1,9$
$\frac{\alpha}{\beta} = 1$	$2 > \frac{\gamma}{\beta} > 1$	$pH = 7,5$	$1,9 > -\log(T) \geq 1,5$
		$pH = 7,7$	$1,9 > -\log(T) \geq 1,4$
		$pH = 8$	$1,9 > -\log(T) \geq 1,3$
		$pH = 8,1$	$1,9 > -\log(T) \geq 1,2$
$2 > \frac{\alpha}{\beta} > 1$	et $2 > \frac{\gamma}{\beta} > 1$	$pH = 7,5$	$1,5 > -\log(T) \geq 0,9$
	"	$pH = 7,7$	$1,4 > -\log(T) \geq 0,9$
"	"	$8,2 > pH > 8$	$1,2 > -\log(T) \geq 0,9$
$2 > \frac{\alpha}{\beta} > 1$	$\frac{\gamma}{\beta} = 2$	$pH = 8,2$	$0,9 > -\log(T) \geq 0,7$
"	"	$8,8 > pH > 8,3$	$1,3 > -\log(T) > 0,7$
"	"	$pH = 9$	$1,3 > -\log(T) > 0,8$
$\frac{\alpha}{\beta} = 2$	$\frac{\gamma}{\beta} = 2$	$pH = 8,8$	$-\log(T) \leq 0,7$
		$pH = 9$	$-\log(T) \leq 0,8$

A partir de ces valeurs, nous avons cherché à déterminer les complexes existant dans les différentes zones et surtout à les comparer à ceux précédemment trouvés.

1) Etude de la zone où $\frac{\alpha}{\beta} = 1$ et $\frac{\gamma}{\beta} = 1$

Vraisemblablement, il s'agit ici d'un complexe unique de type $\left[T\,Cu(OH)\right]_n$

D'après le pH correspondant : de 6,2 à 7,2, nous avons supposé que c'était $\left[T_2Cu_2(OH)_2\right]^{++}$ / Dans ce cas, sa constante K_{222} devrait être égale à $10^{-27,9}$. Les calculs effectués à partir des courbes n^{os} 5 et 6, sachant que

$(Q_{2,2,2}) = \frac{(Cu_o^{++})}{2} = 2\ 10^{-3}$ et $\log K = 2 \log (T) + 2 \log (Cu^{++}) +$

$2 \log (OH^-) - \log (Q_{2,2,2})$, sont reportés ci-dessous.

pH	6,5		6,7			7			7,2	
- log (T)	2,6	2,2	2,6	2,2	1,9	2,2	1,9	1,7	2,2	1,9
p Cu	5,2	5,62	5,39	5,81	6,13	6,11	6,44	6,65	6,33	6,66
$-\log K_{2,2,2}$	27,9	27,94	27,88	27,92	27,96	27,9	27,98	28	27,93	28,02

2) Zone où $\frac{\alpha}{\beta} = 1$ et $1 > \frac{\gamma}{\beta} > 0$.

Ici, coexistent au moins 2 complexes, l'un renfermant 1 OH^-/Cu^{++} l'autre moins. Comme la zone de pH est mitoyenne de la précédente, on peut admettre que le premier est encore $Q_{2,2,2}$ tandis que l'autre est de la forme $\left[T\ Cu(OH)^m\right]_n$ avec $m<1$.

Si, par analogie avec l'étude antérieure, nous admettons que ce complexe n'est pas condensé, m = 0 Il en résulte les équations suivantes :

$(Cu^{++}_o) = 2\ Q_{2,2,2} + Q_{1,1,0}$ avec $Q_{2,2,2} = \left[T_2 Cu_2 (OH)_2\right]^{++}$

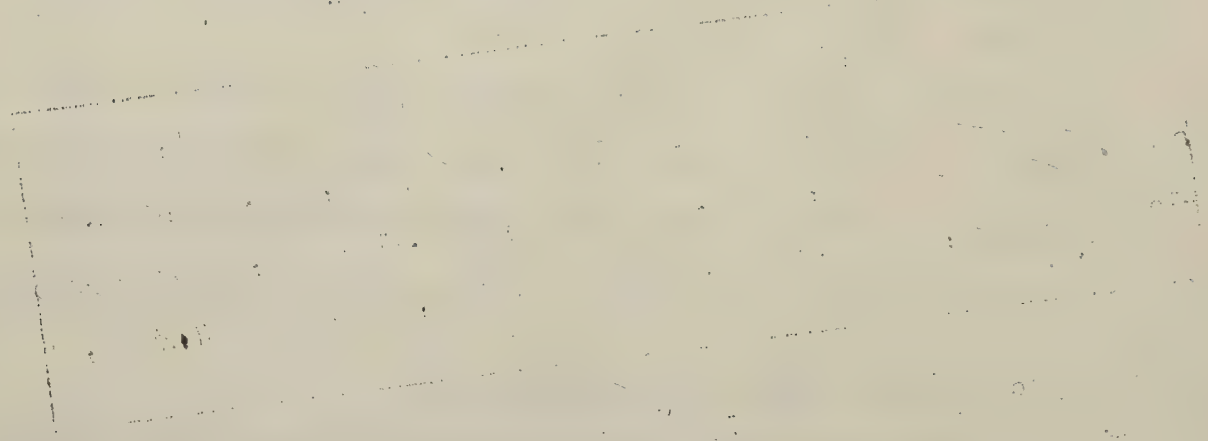
et $Q_{1,1,0} = \left[T\ Cu\right]^{++}$

$$(Cu_o^{++}) = 2\frac{(T)^2\ (Cu^{++})^2 (OH^-)^2}{K_{2,2,2}} + \frac{(T)(Cu^{++})}{K_{1,1,0}}$$

$$= (T)(Cu^{++}) \left[\frac{2\ (T)(Cu^{++})\ (OH^-)^2}{K_{2,2,2}} + \frac{1}{K_{1,1,0}}\right]$$

$$\frac{1}{K_{1,1,o}} = \frac{(Cu^{++}_o)}{(T)(Cu^{++})} - 2\frac{(T)(Cu^{++})(OH^-)^2}{K_{2,2,2}}$$ qu'on pose égal à P .

$-\log K_{1,1,0} = \log P$. Si l'hypothèse est exacte, P doit être constant.



pH	5,6		5,8			6			
- log (T)	3,3	3,1	3,3	3,1	2,9	3,3	3,1	2,9	2,6
pCu	3,92	4,12	4,02	4,21	4,40	4,13	4,34	4,53	4,83
log P	4,71	4,71	4,72	4,70	4,68	4,685	4,715	4,685	4,685

Le complexe $Q_{1,1,0}$ déjà trouvé avait pour constante $K_{1,1,0} = 10^{-4,78}$

3) Zone où $\frac{\alpha}{\beta} = 1$ et $2 > \frac{\gamma}{\beta} > 1$

Là, on peut supposer la présence d'au moins deux complexes renfermant l'un 1 OH^- par Cu^{++} et l'autre davantage.

La valeur du pH intéressant cette zone permet d'identifier le premier comme $Q_{2,2,2}$ - Le second a peu de chances d'être $Q_{4,4,5}$ car les solutions sont diluées : $(Cu^{++}_o) = 4\ 10^{-3}$ M or, nous avons constaté qu'il n'apparaissait qu'en milieu plus concentré : $Cu^{++}_o > 4\ 10^{-2}$ M. Par contre, l'hypothèse de $Q_{2,2,4}$ peut être retenue. Sans préjuger du nombre d'ions OH^- par Cu^{++}, on peut écrire, en supposant également une bicondensation pour le 2ème composé :

$$(Cu^{++}_o) = 2\ Q_{2,2,2} + 2\ Q_{2,2,p}$$

$$(Cu^{++}_o) = 2\ \frac{(T)^2 (Cu^{++})^2 (OH^-)^2}{K_{2,2,2}} + 2\ \frac{(T)^2 (Cu^{++})^2 (OH^-)^p}{K_{2,2,p}}$$

$$(Cu^{++}_o) = 2\ (T)^2 (Cu^{++})^2 \left[\frac{(OH^-)^2}{K_{2,2,2}} + \frac{(OH^-)^p}{K_{2,2,p}} \right] \quad \text{d'où}$$

$$\frac{(OH^-)^p}{K_{2,2,p}} = \frac{(Cu^{++}_o)}{2(T)^2 (Cu^{++})^2} - \frac{(OH^-)^2}{K_{2,2,2}} \quad \text{qu'on pose égal à R.}$$

$$p \log (OH^-) - \log K_{2,2,p} = \log R.$$

Si l'hypothèse est exacte, $\log R = f\left[\log (OH^-)\right]$ doit être une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine - $\log K_{2,2,p}$.

pH	7,5		7,7		8		8, 1	
- log (T)	1,7	1,5	1,7	1,5	1,5	1,3	1,3	1,1
pCu	7,28	7,49	7,60	7,8	8,34	8,55	8,73	8,95
log R	15,01	15,04	15,77	15,77	16,94	16,96	17,33	17,37

$\log R = f\left[\log(OH^-)\right]$ est sensiblement 1 droite (voir courbe n°7) de pente = 3,9 soit #4. Le complexe est donc bien $\mathcal{A}_{2,2,4}$ = $\left[T_2\ Cu_2(OH)_4\right]^o$. La valeur moyenne calculée de $-\log K_{2,2,4} = 40,3$, est très voisine du 40,2 déjà déterminé.

4°) Zone ou $\frac{\alpha}{\beta} = 2$ et $\frac{\delta}{\gamma} = 2$

Le complexe formé ici est du type $\left[T_2\ Cu\ (OH)_2\right]_n$. Il n'a encore jamais été trouvé et il n'est pas possible de déterminer ici son degré de condensation. Par contre, des mesures cryoscopiques exposées plus tard permettent de conclure que n = 1.

On peut donc donner une idée de la valeur de sa constante K sachant que $\log K_{2,1,2} = 2 \log (T) + \log (Cu^{++}) + 2 \log (OH^-) - \log Q_{2,1,2}$ avec $Q_{2,1,2} = (Cu^{++}{}_o)$. Elle est voisine de $10^{-20,4}$.

V) Méthode de Bjerrum (4)

Elle s'appuie encore sur des mesures de pH, mais les conditions expérimentales sont assez différentes.

Dans une première expérience, on mesure le pH d'une solution d'un sel de triethanolammonium à laquelle sont ajoutées des quantités croissantes de triethanolamine. Puis on recommence les mesures en présence cette fois de sulfate de cuivre $\left[(TH^+)\right.$ étant en grand excès par rapport au cuivre$\left.\right]$ La courbe : pH = f $\left[(T)\right.$ ajoutée$\left.\right]$ représentative de la deuxième expérience, se place en dessous de la première, car une fraction de T ajoutée sert à complexer le cuivre au lieu d'élever le pH de la solution.

D'après l'équilibre : $TH^+ \rightleftharpoons T + H^+$
la concentration en (T) libre est ici simplement fonction du pH, puisque (TH^+) est le même dans les deux cas.

D'où, si l'on compare les points homologues des 2 courbes relatifs à un même pH et, par conséquent, à une même concentration de (T) libre, on peut en déduire que la différence entre leurs abscisses est égale à la con-

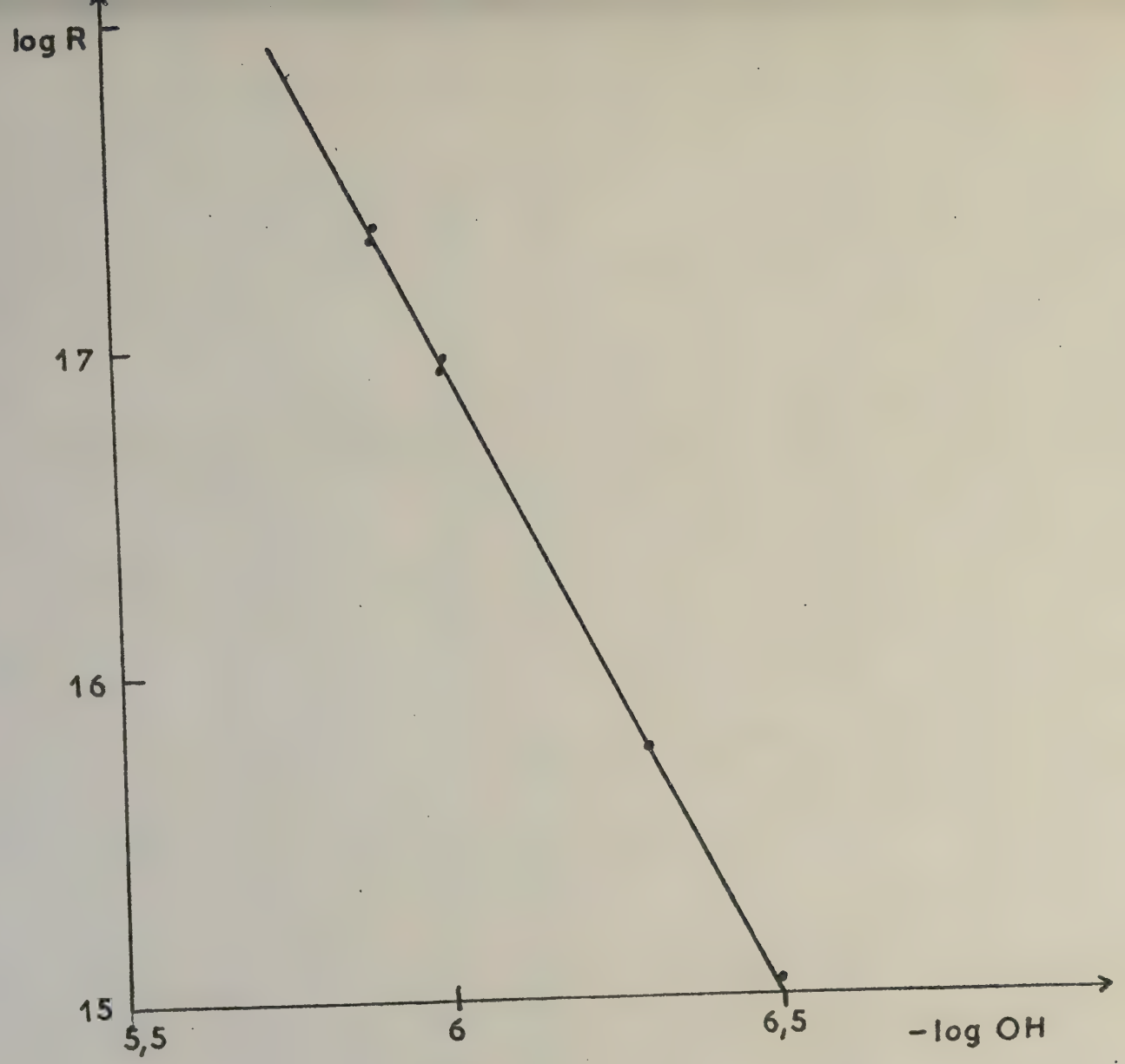


Fig. 7

centration de la triethanolamine complexée. De là, il est possible d'évaluer la fonction de formation : $\tilde{n} = \frac{T \text{ complexée}}{(Cu^{++}_o)}$ qui s'exprime facilement en fonction de log (T) en faisant intervenir les constantes de formation k_1 k_2... des complexes successifs (TCu)..(T_2Cu) et...

$$\tilde{n} = \frac{k_1(T) + 2k_1 k_2 (T)^2 + ...}{1 + k_1(T) + k_1 k_2 (T)^2 + ...}$$

On démontre que si $k_1 k_2$ ... sont suffisamment différents, on peut admettre que $k_1 = \frac{1}{(T)}$ pour $\tilde{n} = 1/2$, $k_2 = \frac{1}{(T)}$ pour $\tilde{n} = \frac{3}{2}$ etc... La courbe $\tilde{n} = f\left[-\log (T)\right]$ permet donc d'atteindre directement log k_1, log k_2 etc...

Nos conditions expérimentales étaient les suivantes :

$NO_3TH = 0,9$ M. $S\,O_4\,Cu = 0,01$ M.

La courbe $\tilde{n} = f\left[-\log (T)\right]$ présente un point d'inflexion pour $\tilde{n} = 1$ et un palier pour $\tilde{n} = 2$, ce qui indique l'existence d'un complexe renfermant 1 T/Cu et d'un éventuel autre à 2 T/Cu. Pour $\tilde{n} = 0,5$: log k = 4,5. Or $K_{1,1,0}$ constante de dissociation $= \frac{1}{k_1}$ log $k_1 = pK_{1,1,0}$

La constante du complexe $\left[\bar{T}\,Cu\right]^{++}$ avait été trouvée égale à $10^{-4,7}$ Il s'agit donc bien du même composé.

Par contre, pour $\tilde{n} = 1,5$, log $k_2 = 2,3$ soit $pK_2 = 2,3$.

Nous n'avons jamais auparavant rencontré cette valeur, ni jamais trouvé de complexe $\left[\bar{T}_2Cu\right]^{++}$, sauf à l'état de traces éventuelles.

Il faut alors remarquer que la méthode de BJERRUM ne fait pas intervenir les ions OH^- dans le complexe . Or, s'il s'agit, au lieu de $\left[\bar{T}_2Cu\right]^{++}$, de $\left[\bar{T}\,Cu(OH)\right]_n$, la variation de pH entre les deux courbes (en présence et absence de cuivre), pour une même quantité de triethanolamine ajoutée, sera la même car, la consommation d'un OH^- libère 1 H^+ de même que l'utilisation d'une molécule de triethanolamine. Tous les calculs étant basés précisément sur ces variations, on ne peut conclure. De toutes façons, la méthode de BJERRUM s'avère insuffisante car elle présuppose l'existence de tous les complexes successifs et ne permet pas de connaître leur degré de condensation puisqu'une des hypothèses de départ est précisément leur non condensation.

En résumé, la potentiométrie a révélé l'existence entre

pH # 4 et pH # 9 de cinq complexes : (M. GIBAUD-SMITH) (2 1)

$Q_{1,1,0}$ $Q_{2,2,2}$ $Q_{4,4,5}$ $Q_{2,2,4}$ $Q_{2,1,2}$

C) CRYOSCOPIE

I) Généralités

L'abaissement du point de transition d'un sel hydraté ou d'un eutectique sel-glace est proportionnel à la concentration des particules en solution. (DARMOIS (22)).

Donc, si on détermine l'abaissement cryoscopique moléculaire (c'est à dire rapporté à un ion g Cu^{++} /100 g. de systèmes correspondant exactement à la formation d'un seul complexe, le rapport des valeurs obtenues à celle relative à un sel simple indiquera sa condensation.

Pour les systèmes non stoechiométriques où, par exemple, deux des constituants, en excès, sont titrés par le troisième, c'est la variation de l'abaissement au cours du titrage (et non plus l'abaissement lui-même) qui conduira à la condensation moyenne des composés formés.

Nous avons utilisé l'eutectique NO_3K - glace, $\theta = -2°83$ avec comme solutions de base : $(NO_3)_2Cu$, triethanolamine et potasse. Seuls, interviennent alors dans l'abaissement : les ions Cu^{++} et OH^- et les molécules T.

Les abaissements moléculaires respectifs des constituants ont été mesurés séparément dans les mêmes conditions : 18,5 pour Cu^{++} 17,5 pour OH^- et 17 pour T.

II - Titrages et résultats

1) Solutions proches des rapports stoechiométriques.

La cryoscopie nécessitant des solutions assez concentrées qui favorisent la stabilité des complexes, nous avons pu utiliser des systèmes renfermant 1,1 T/Cu que nous avons titrés par KOH concentrée.

$(Cu^{++}_o) = 0,4$ M. $(T) = 0,44$ M. $\theta_o = -3°73$ $\Delta\theta_o = -3,73+2,83 = 0,90$

Tableau X

$(OH^-$ ajouté)	0	0,40	0,44	0,50	0,52	0,56	0,60	0,64	0,70	0,72	0,80	1,20
$\frac{(OH^-)}{(Cu^{++})}$	0	1	1,1	1,25	1,3	1,4	1,5	1,6	1,75	1,8	2	3
$-\Delta\theta$	0,90	0,46	0,43	0,36	0,37	0,385	0,395	0,405	0,42	0,44	0,46	1,15

Le tableau ci-dessus montre que l'abaissement est identique lorsque $\frac{(OH^-)}{(Cu^{++})} = 1$ ou 2. Il faut en retirer la fraction dûe à l'excès de T qui

n'a pas réagi, soit 0,004 M (dans 100 g) x 17 = 0,07. L'abaissement dû au complexe est donc égal à 0,39, ce qui rapporté à un ion-gramme de cuivre pour 100 g. de solution, donne un abaissement moléculaire $\frac{0,39}{0,04} = 9,75$, environ la moitié de l'abaissement normal. Les complexes à 1 et 2 OH^-/Cu^{++} $Q_{2,2,2}$ et $Q_{2,2,4}$ sont donc bien bicondensés.

De plus, $\Delta\theta$ présente un minimum (équivalent à un maximum de condensation) pour 1,25 OH^-/Cu^{++}. L'abaissement moléculaire calculé en ce point est égal à 7,25, ce qui, rapporté à l'abaissement de l'ion simple, signifie une condensation moyenne de 2,5 (x). Il existe donc, en plus des deux précédents, un complexe plus condensé. D'après la place du minimum, nous admettons qu'il s'agit de $Q_{4,4,5}$. Au delà de 2. OH^-/Cu^{++}, $\Delta\theta$ croît proportionnellement à l'excès de potasse ajouté.

Un titrage effectué à partir d'un rapport initial $\frac{T}{Cu} = 2$ a donné des résultats très voisins.

2) Solutions renfermant triethanolamine et potasse en excès.

Pour vérifier l'existence de complexes plus riches en T que ceux retrouvés jusqu'ici, nous avons titré une solution de triethanolamine 0,4 M et potasse 0,4 M par $(NO_3)_2Cu$.

(T) = 0,04 M rapporté à 100 g. (OH^-) = 0,04 M $\Delta\theta_o = -1°,39$

L'abaissement initial $\Delta\theta_o$ correspond exactement aux corps en solution sans réaction l'un sur l'autre. En effet :

17,5 x 0,04 + 17 x 0,04 = 1,38

dû à KOH — dû à T

Au cours du titrage, les $\Delta\theta$ constatés sont dûs, d'une part aux molécules complexes formées, d'autre part, aux constituants restant en excès. Comme il est impossible d'évaluer exactement la part revenant à chacun, il est préférable d'étudier en fonction du cuivre ajouté la variation de l'abaissement moléculaire moyen : $\frac{\Delta\theta_o - \Delta\theta}{(Cu^{++})}$

(x) Si l'on compare avec la potentiométrie, lorsque $\frac{OH^- compl.}{Cu^{++} compl.} = 2,25$, soit $\frac{OH^- compl. - TH^+ compl.}{Cu^{++} compl.} = 1,25$ c'est à dire à pH = 7,46, la condensation moyenne est, pour la plus forte concentration en cuivre, inférieure à 2,8.

Tableau XI

(Cu^{++}) ajouté rapporté à 100 g.	0,005	0,10	0,15	0,20
$\frac{(Cu^{++})}{(T)} = \frac{(Cu^{++})}{(OH^-)}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2,66}$	$\frac{1}{2}$
$-\Delta\ \theta$	1,13	0,90	0,70	0,54
$\frac{\Delta\theta_o - \Delta\theta}{(Cu^{++})}$	52	49	46	42,5

Les chiffres de la dernière ligne représentent respectivement de 3 à 2,4 fois l'abaissement moléculaire normal.

Cela signifie, pour la première colonne, qu'il disparaît 3 particules au cours de la réaction produite par l'addition de nitrate de cuivre .

Or, les rapports $\frac{(T)}{(Cu^{++})}$ et $\frac{(OH^-)}{(Cu^{++})}$ étant assez élevés (et les solutions relativement concentrées), il est logique de penser à la formation du complexe renfermant le maximum de triéthanolamine par cuivre, soit $\left[T_2Cu(OH)_2\right]_n^o$

La réaction s'écrit : $2\,nT + 2nOH^- + nCu^{++} \rightleftarrows \left[T_2Cu(OH)_2\right]_n^o$

et la variation du nombre de particules rapportée à un ion Cu^{++} (en supposant le cuivre totalement complexé) est égale à :

$$\frac{2n + 2n - 1}{n} = \frac{4n - 1}{n}$$

Si n = 1 $\quad \frac{4n-1}{n} = 3$ le complexe est monocondensé en cuivre

n = 2 $\quad \frac{4n-1}{n} = 3,5.$

La valeur trouvée est donc en faveur d'une monocondensation, d'où

$$Q_{2,1,2} = \left[T_2\ Cu(OH)_2\right]^o$$

Lorsque l'excès de T sur Cu^{++} décroit, il doit se former en plus de $Q_{2,1,2}$ un complexe moins riche en T et OH^-, ce qui diminue obligatoirement le nombre de particules disparues.

Quand $\frac{(T)}{(Cu^{++})} = 2$ et $\frac{(OH^-)}{(Cu^{++})} = 2$, $\frac{\Delta\theta_o - \Delta\theta}{(Cu^{++})}$ n'est plus que 2,4 fois l'abaissement normal. Or ces conditions sont propices à l'existence de $\left[T_2\ Cu_2\ (OH)_4\right]^o$.

La réaction : $2\ T + 2\ Cu^{++} + 4\ OH^- \rightleftarrows \left[T_2\ Cu_2\ (OH)_4\right]^o$ se traduit par la disparition de $\frac{2 + 4 - 1}{2} = 2,5$ particules (en ne comptant toujours pas le cuivre).

Cette réaction peut donc suffire à expliquer l'abaissement cryoscopique constaté.

D) SPECTROPHOTOMETRIE

Les complexes de cuivre étant colorés, il nous a paru intéressant de confirmer nos résultats par des mesures spectrophotométriques dans le visible. Ces mesures nous ont été utiles surtout en milieux très alcalins pour lesquels les autres méthodes sont difficiles ou impossibles à appliquer; dans les autres milieux, elles nous ont seulement servi de moyens de recoupement.

Nous réservons aux sels de nickel une application plus approfondie.

Nous avons mesuré l'absorption en fonction de la longueur d'onde de solutions renfermant : $SO_4Cu = 10^{-2}$ M, $T = 2\ 10^{-2}$ M et des concentrations variables de NaOH telles que $\frac{(OH^-_o)}{(Cu^{++}_o)}$ varie de 0 à 400.

L'appareil utilisé était un spectrophotomètre Jobin et Yvon.

Les courbes n^{os} 8 et 9 représentent $k = f(\lambda)$. k étant la densité optique rapportée à un ion g/l de cuivre et une épaisseur traversée de 1 cm.

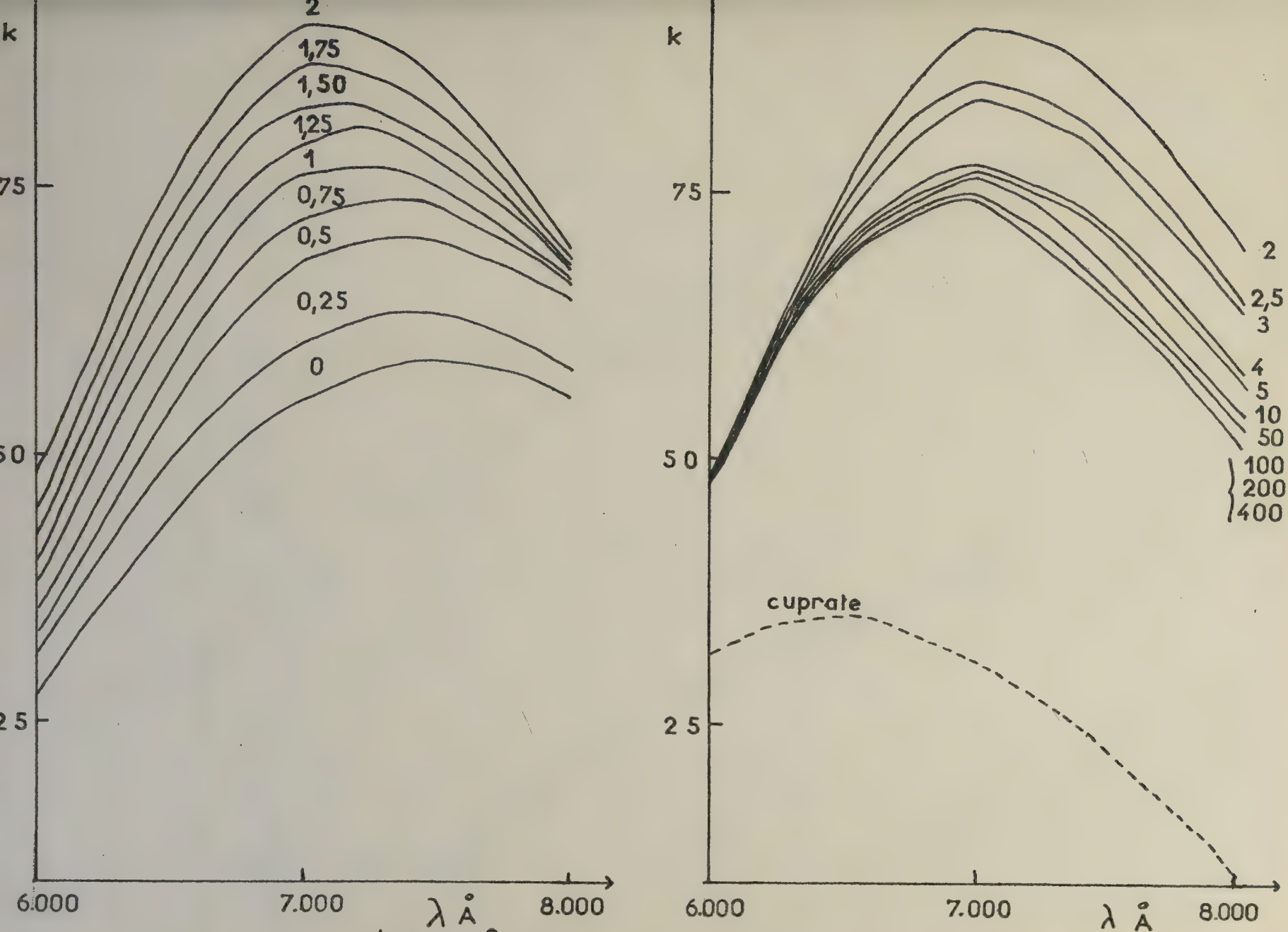
I - Résultats qualitatifs

Il faut distinguer plusieurs zones de longueurs d'onde.

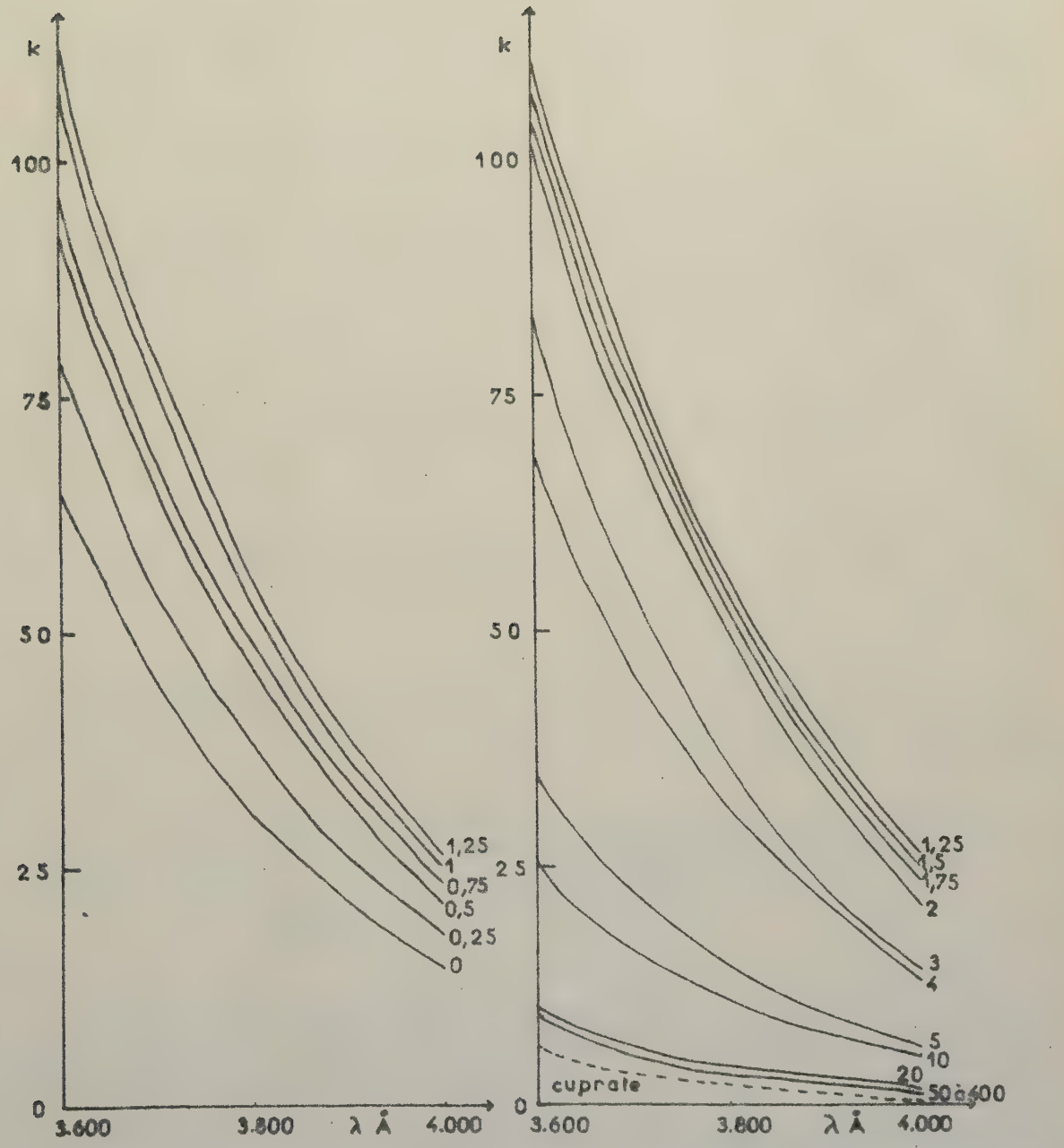
1°/ de 3600 Å à 4000 Å

L'absorption croit de $\frac{(OH^-_o)}{(Cu^{++}_o)} = 0$ à $\frac{(OH^-_o)}{(Cu^{++}_o)} = 1,25$, puis décroit faiblement jusqu'à ce que ce rapport atteigne 2.

Au delà de cette valeur (qui correspond d'ailleurs à un important saut de pH en potentiométrie), le coefficient d'absorption diminue fortement jusqu'à $\frac{(OH^-_o)}{(Cu^{++}_o)} = 50$ pour rester ensuite constant.



Absorption des solutions $\begin{cases} T: 2.10^{-2}\ M \\ Cu: 10^{-2}\ M \end{cases}$ avec rapports $\frac{OH}{Cu}$ variant de 0 à 400 Fig. 8



— Absorption des solutions { T 2.10^{-2} M, Cu 10^{-2} M . Rapports $\frac{OH}{Cu}$ variant de 0 à 400

Fig. 9

2°/ de 4000 Å à 6000 Å : l'absorption est négligeable.

3°/ de 6000 Å à 8000 Å.

C'est la courbe relative au rapport $\frac{(OH^-_o)}{(Cu^{++}_o)} = 2$ qui représente le maximum. Au delà, k décroit pour se fixer lorsque le rapport est égal à 100, $[(OH^-_o)$ ajoutée = 1 M].

3°/ De 8000 Å à 10000 Å

Les courbes sont plus difficiles à interpréter. Il semble qu'à 8400 Å il y ait un point isobestique pour tous les rapports compris entre 1 et 2, tandis que k décroît ensuite jusqu'au rapport 100 pour demeurer ensuite constant. Peut-être, y a-t-il aussi un autre point isobestique à 9500 Å pour des rapports < 1, mais les mesures ne sont pas assez nombreuses pour l'affirmer.

De toutes façons, d'après la place des maxima d'absorption, ces courbes mettent en évidence les complexes à 1,25 et 2 OH^- par Cu^{++}. D'autre part, le fait que k ne devienne constant qu'à partir de $\frac{(OH^-_o)}{(Cu^{++}_o)} = 100$ indique la présence d'un autre composé plus riche en OH^- que nous nous proposons d'étudier quantitativement.

II - Complexe alcalin

L'existence à pH élevé de liaisons entre les ions Cu^{++} et OH^-, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un autre complexant est bien connue.

L'ion cuprate $[Cu(OH)_4]^=$ a fait l'objet de nombreuses études tandis que récemment, LEFEBVRE (5) analysant la liqueur de Fehling démontrait la présence d'un tartrocuprate :

$$[(Tart)_2 \; Cu(OH)_4]^{6-}$$

La triethanolamine ayant, d'ailleurs, dans ces conditions, de grandes analogies avec le tartrate, nous avons simplement transposé la méthode d'étude utilisée par cet auteur.

L'addition de T à un sel de cuivre en milieu sodique 2N augmente fortement l'absorption de la solution (voir courbes 8 et 9); ainsi à 6400 Å

k = 34,8	pour $(Cu^{++}) = 10^{-2}$
k = 52,8	pour $(Cu^{++}) = 10^{-2}$ et $(T) = 5\,10^{-3}$
k = 64,5	pour $(Cu^{++}) = 10^{-2}$ et $(T) = 10^{-2}$
k = 66	pour $(Cu^{++}) = 10^{-2}$ et $(T) = 2\,10^{-2}$

D'autre part, à concentration constante en triéthanolamine égale à $5\ 10^{-3}$ M ($[Cu^{++}]$ toujours maintenu à 10^{-2} M), on trouve, si l'on fait varier la soude de 1 N à 4 N, un coefficient d'absorption sensiblement constant.

Cela implique que le complexe formé renferme autant d'OH^- que le cuprate, car, dans le cas contraire, l'équilibre s'écrirait :

$$[Cu(OH)_4]^= + x\ T + y\ OH^- \rightleftharpoons [T_x\ Cu(OH)_{4+y}]$$

et varierait avec la concentration en soude.

Le facteur y est donc égal à 0.

Remarque :

Nous verrons dans le chapitre du nickel qu'aux fortes teneurs en soude l'ionisation de la première fonction alcool de la triethanolamine n'est pas négligeable, si bien que, pour une même concentration initiale, la fraction non ionisée diffère selon la basicité du milieu.

Mais nous avons choisi ici un rapport $\frac{T}{Cu^{++}}$ inférieur à 1 si bien qu'au fur et à mesure de la formation du complexe, l'équilibre :

$$T + OH^- \rightleftharpoons T^- + H_2O$$

est déplacé vers la gauche, et on peut admettre que la totalité de la triethanolamine répartie entre (T) libre et T compl. est pratiquement sous forme non ionisée. Par conséquent, le facteur T peut être considéré dans l'expérience précédente comme constant.

Détermination de x

Nous avons utilisé la méthode des variations continues (JOB (23)) : nous avons mesuré l'absorption de mélanges réalisés à partir de solutions équimoléculaires de T et SO_4Cu, à teneur fixe en soude égale à 2N.

Les mélanges extrêmes sont donc constitués par T + OH^- d'une part, le cuprate $[Cu(OH)_4]^=$ + OH^- d'autre part.

La courbe n° 10 représente les écarts à la loi des mélanges en fonction de la composition.

Aux trois longueurs d'onde étudiées, le maximum a lieu pour 50% de T et 50% de $[Cu(OH)_4]^=$.

Le facteur x est donc égal à 1 et le complexe a pour formule $[T\ Cu(OH)_4]^=$

E) POLAROGRAPHIE

Soit un complexe renfermant un ion réductible, d'une façon réversible à l'électrode à goutte de mercure.

Si l'on fait varier la concentration d'un constituant de ce complexe (pourvu qu'il reste toujours en excès par rapport à l'ion réductible), le déplacement du potentiel de 1/2 vague de chaque polarogramme obtenu est fonction du coefficient liant le complexant à l'ion métallique.

Ainsi, le cuivre se réduisant réversiblement par polarographie, avons-nous étudié les potentiels de 1/2 vague de solutions comportant, à pH constant, un excès croissant de T. D'après les équations générales de la polarographie, la variation de E 1/2 s'exprime ainsi (SOUCHAY (24)) :

$$\frac{\partial E\ 1/2}{\partial \log (T)} = -\frac{0,058}{n}\ \frac{\alpha}{\beta}$$

si le complexe formé a pour formule :

$$T_\alpha\ Cu_\beta\ (OH^-)_\gamma$$

n étant le nombre d'électrons mis en jeu dans la réduction, ici égal à 2.

La concentration en T, très grande par rapport à (Cu^{++}), favorise les complexes riches en T, si bien que nous avons voulu vérifier par cette méthode l'existence de $\left[T_2Cu(OH)_2\right]^\delta$ (ou éventuellement en découvrir un autre où $\frac{(T)}{(Cu^{++})}$ dans le complexe serait > 2.).

Pour comparer avec les résultats obtenus par potentiométrie, nous nous sommes placé à force ionique constante assurée par ClO_4Na 2 M et à pH très légèrement supérieur à 9. Ce pH est réalisé en ajoutant des concentrations variables de T mais partiellement neutralisées par ClO_4H, toujours dans le même rapport tel que : $\frac{(T)}{(TH^+)} = 9$

$(Cu^{++}_o) = 4 10^{-3}$ M en potentiométrie a été ramenée à $2\ 10^{-4}$ M. tandis que (T) variait de $5\ 10^{-3}$ M à 10^{-1} M et ClO_4H de $5\ 10^{-4}$ à 10^{-2} M.

La courbe n° 11 représente E 1/2 en fonction de - log(T).

(L'excès de T est tel que la fraction complexée soit négligeable).
C'est une droite de pente 60 mv, d'où $\frac{\alpha}{\beta} = 2$ et il ne peut exister, à ce pH, de complexes plus riches en triethanolamine. L'excès minimum de T compatible avec ce résultat est tel que $-\log(T) \leqslant 2,05$ soit $(T) \geqslant 9\ 10^{-3}$ et $\frac{(T)}{(Cu^{++})} = 45$.

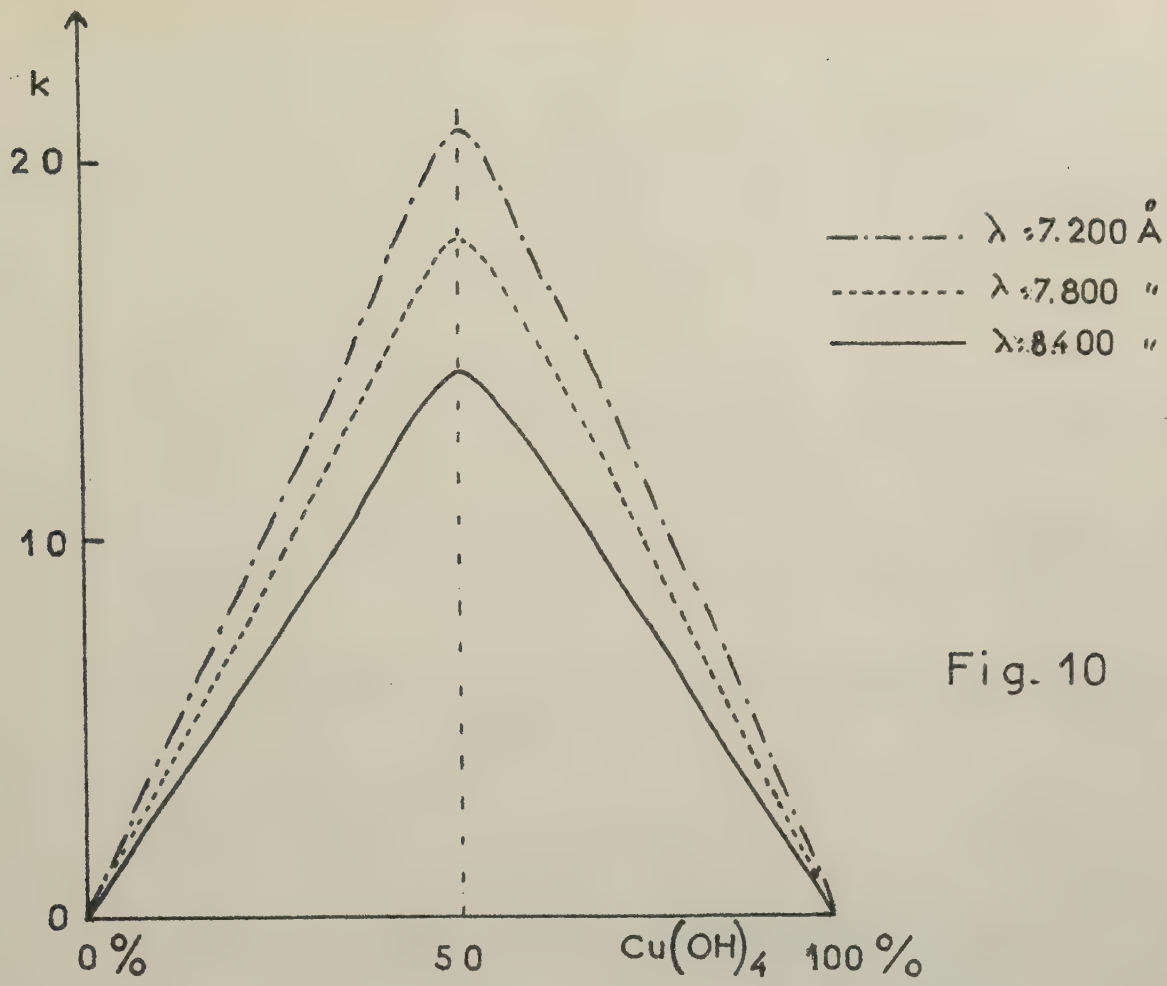

k
20
10
0
0 %
50
Cu(OH)4
100 %
λ :7.200 Å
λ :7.800 "
λ :8400 "

Fig. 10

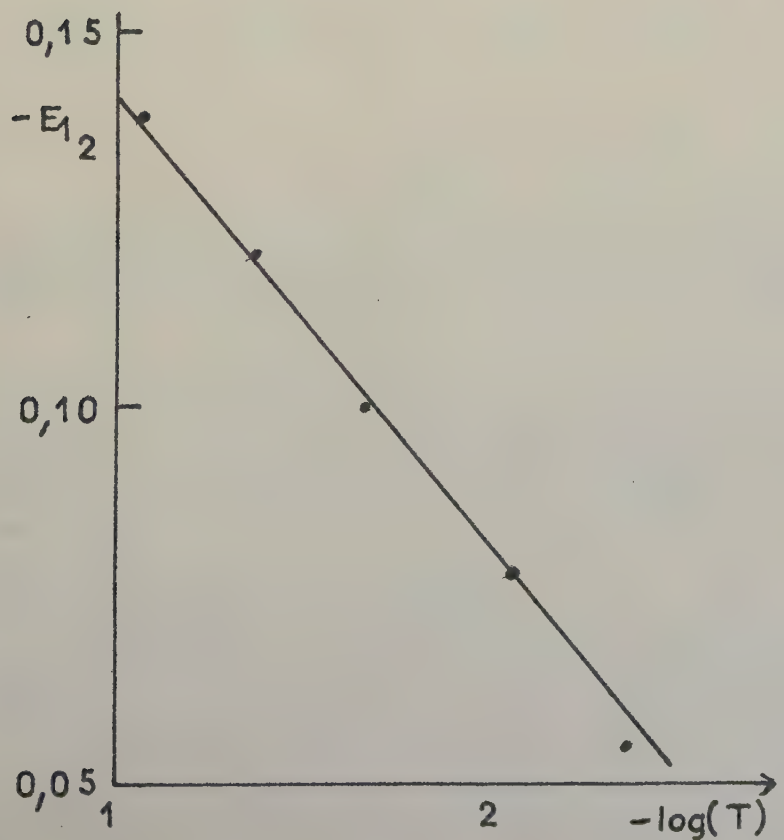

0,15
-E1/2
0,10
0,05
1
2
-log(T)

Fig. 11

Or, au cours de l'étude potentiométrique, $\frac{\alpha}{\beta}$ avait été trouvé égal à 2 (à pH = 9) pour $-\log(T) \leq 0,8$, soit $(T) \geq 1,6\ 10^{-1}$ et $\frac{(T)}{(Cu^{++})} = 40$

Les résultats obtenus sont assez concordants, bien que les concentrations en cuivre soient différentes.

F) PREPARATION DE COMPOSES SOLIDES

La cristallisation des complexes du cuivre et de la triéthanolamine s'est avérée assez difficile, même en milieu concentré.

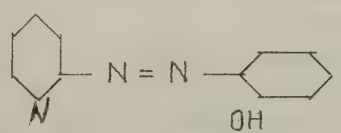
Nous avons choisi les sels de deux anions usuels : le chlorure et le sulfate ainsi que l'hydroxyde de cuivre et nous les avons traités par de la triethanolamine pure en proportions variables, en présence ou non de soude concentrée.

Avant d'exposer les conditions de précipitation, différentes selon les sels, nous allons résumer les méthodes de dosage des divers constituants.

I) Méthodes de dosage

1) Dosage du cuivre

De préférence à l'électrolyse, nous avons utilisé la "complexométrie" à l'aide du sel disodique de l'acide éthylènediaminetetracétique (ou complexon III) titré. La présence de triethanolamine exclut l'emploi de la murexide comme indicateur, mais le PAN ou l'α Pyrydyl β azonaphtol, en solution méthanolique à 0,1% donne, en milieu faiblement acide, un complexe rose violacé avec le cuivre. Voici la formule de l'indicateur :



Le dosage s'effectue directement : un poids connu de cristaux de complexes est dissous dans l'eau, puis amené à pH 5-7 avec de l'acétate de sodium. On ajoute quelques gouttes d'indicateur puis on fait couler le complexon III de la burette jusqu'au virage : rose violacé-vert.

Le complexe Cu^{++}-complexon III est plus stable que celui formé par le cuivre avec le PAN. Le virage a donc lieu lorsqu'une goutte de complexon en excès fait disparaître les dernières traces de ce dernier. La teinte verte est dûe à la superposition du bleu du complexe Cu^{++}-complexon III et de la couleur orangée propre au PAN. 1 ml de complexon III 0,1 M correspond à 6,35 mg de cuivre.

2) Dosage de la triethanolamine

Nous avons fait faire les analyses de C, H, N par les méthodes habituelles.

3) Dosage du chlorure

Nous avons utilisé le dosage argentimétrique classique en suivant les variations de potentiel du système : électrode d'Ag - électrode à calomel (avec pont à nitrate de potassium)

1 ml de NO_3Ag 0,1 M correspond à 3 mg. 55 de Cl^-

4) Dosage du sulfate

$SO_4^=$ est précipité par Cl_2Ba puis pesé à l'état de SO_4Ba.

5) Dosage de l'alcalinité

Tous les complexes obtenus produisent une réaction légèrement alcaline Dans certains cas, nous les avons titrés au pHmètre par SO_4H_2. Le point d'équivalence obtenu correspond à la neutralisation globale des molécules de triethanolamine et des ions OH^- inclus dans le complexe; cela, joint à la détermination préalable de T permet de calculer le nombre d'oxhydriles.

II - Etude des chlorures complexes de cuivre

Le mélange de Cl_2Cu, $2H_2O$ et de T pure à divers pH provoque, plus ou moins rapidement, une cristallisation, différente selon les conditions initiales.

Nous avons étudié successivement l'influence de l'excès de triethanolamine par rapport au cuivre et l'addition de soude en quantités variables.

1) Variations du rapport (T)/(Cu)

a) Lorsque T/Cu reste $\leq 2,5$, la précipitation est rapide et donne des cristaux verts, brillants. Ces cristaux (signalés par TETTAMANZI et GARELLI (8)), lentement solubles dans l'eau, recristallisés, lavés à l'alcool et séchés à l'air, correspondent après analyses, aux résultats suivants :

Eléments	Cl^-	Cu^{++}	T	H^+
%	14,4	26	61	5,8
nb. d'ions ou mol./100 g.	0,405	0,41	0,41	5,8

La molécule renferme donc, pour 1 Cu^{++} = 1 T, 1 Cl^- ainsi que $\frac{5,8}{0,41} = 14\ H^+$
Ce dernier terme est équivalent à 1 molécule de T dont 1 fonction alcool serait ionisée. Une formule possible est :

$$\left[(T^-)\ Cu\right]_n^{n+}\ Cl_n \quad \text{en posant } T^- = \begin{matrix} N - C_2H_4O^- \\ \| \\ (C_2H_4OH)_2 \end{matrix}$$

En faisant n = 2, nous retrouvons l'ion complexe qui se traduisait en solution par le premier point d'équivalence des courbes de titrages : $[T_2Cu_2(OH)_2]^{++}$ car celui-ci, à $2H_2O$ près, peut s'écrire $[(T^-)_2\ Cu_2]^{++}$ la molécule correspondante étant $[(T^-)_2\ Cu_2]\ Cl_2$.

Un dosage d'alcalinité confirme notre hypothèse. La quantité d'acide nécessaire à la neutralisation totale est telle que, si on calcule le pourcentage de T, en ayant fait l'hypothèse de deux fonctions basiques par atome de cuivre, on retrouve 60% .

b) Lorsque (T)/(Cu) est $> 2,5$, la précipitation est beaucoup plus lente. Après évaporation partielle, il se sépare des cristaux à peine teintés de bleu qui s'avèrent n'être que du chlorhydrate de triethanolamine.

Une évaporation plus poussée d'une solution où $\frac{(T)}{(Cu)} = 5$ a fourni quelques fins cristaux bleus foncés qui ont été lavés à l'alcool et séchés sous vide. Le tableau suivant résume les analyses :

Eléments	Cl^-	Cu^{++}	T	H^+
%	0	25	60,9	7
nb. d'ions ou mol/100g.	0	0,395	0,41	7

Le complexe obtenu ne renferme pas de Cl^- et contient sensiblement 1 T et 17 H^+ par cuivre. Cela peut correspondre à un hydroxyde complexe tel que $[T\ Cu(OH)_2]^{\circ}_n$. Les 17 H^+ se répartissent ainsi : 15 dans la molécule de T et 2 pour les ions OH^- . Si n = 2, nous retrouvons l'hydroxyde condensé du 2ème point d'équivalence des courbes de titrage.

$$[T_2Cu_2(OH)_4]^{\circ}$$

2) Variations du pH

Le seul fait d'accroître le rapport $\frac{(T)}{(Cu)}$ augmente le pH car la triethanolamine est une base. Cependant, nous avons voulu étudier la cristallisation en milieu encore plus alcalin en ajoutant de la soude. La solution devenue violette, s'altère progressivement par formation d'oxydule rouge Cu_2O - En effet, la triethanolamine, en milieu alcalin, est assez fortement réductrice et le complexe se décompose avant de cristalliser.

III - Etude des sulfates complexes de cuivre

Contrairement aux solutions de chlorures, la cristallisation des sulfates est très difficile.

1) Variations du rapport (T)/(Cu)

L'addition de triethanolamine pure à une solution $SO_4Cu, 5H_2O$ 2 M colore la solution en bleu intense, d'autant plus profond que (T)/(Cu) est grand.

Même, par évaporation sous vide, il est impossible d'obtenir le moindre cristal.

En utilisant la méthode préconisée par TETTAMANZI, et CARLI (7), c'est-à dire, en reprenant par l'alcool bouillant la solution évaporée au bain marie presqu'à sec, puis en laissant reposer quelques heures, nous avons obtenu, après séchage sur P_2O_5, deux séries de cristaux.

a) $\frac{(T)}{(Cu^{++})} = 2$ ou 2,5

Les cristaux sont bleu-azur. Déjà décrits par les auteurs cités ci-dessus voici leur composition :

Eléments	$SO_4^=$	Cu^{++}	T	H^+
%	20,5	13,8	65	6,5
nb. de mol. ou ions/100 g.	0,215	0,22	0,43	6,5

Soit $\frac{(SO_4^=)}{(Cu^{++})} = 1$ $\frac{(T)}{(Cu^{++})} = 2$ ou encore $\left[T_2Cu\right] SO_4$

Les H^+ au nombre de 30 par Cu^{++} correspondent exactement à 2 molécules de triethanolamine.

Nous n'avons jamais rencontré ce complexe en solution, sinon à l'état de traces. Il est probable que sa solubilité est plus faible que celle de $\left[T\ Cu\right] SO_4$, susceptible de se former dans les mêmes conditions.

b) $\frac{(T)}{(Cu^{++})} = 5$

Les cristaux sont bleu-drapeau et sont ainsi constitués :

Eléments	$SO_4^=$	Cu^{++}	T	H^+
%	15	20,4	50	5,4
nb. d'ions ou mol/100 g.	0,157	0,32	0,33	5,4

Les rapports sont : $\frac{(T)}{(Cu^{++})} = 1$ $\frac{(SO_4^=)}{(Cu)^{++}} = \frac{1}{2}$

ce qui entraîne la formule :

$$\left[T_2\ Cu_2\ (OH)_2\right]\ SO_4$$

D'après le nombre d'H^+ qui est de 34 par molécule de complexe, il est probable que ce complexe est hydraté à 1 ou 2 molécules d'eau.

Nous retrouvons encore le complexe $Q_{2,2,2}$ de l'étude en solution.

2) Variations du pH

L'addition de soude à un mélange SO_4Cu + T tel que $\frac{(OH^-)}{(Cu)^{++}}$ soit égal à 2, rend la solution violette. Traitée, comme ci-dessus par l'alcool bouillant, elle laisse apparaître quelques cristaux bleu-foncé.

Eléments	$SO_4^=$	Cu^{++}	T	H^+
%	0	25,8	60,5	6,8
nb. d'ions ou mol./100 g.	0	0,405	0,405	6,8

Il s'est formé, à nouveau, l'hydroxyde complexe :

$$\left[T_2Cu_2(OH)_4\right]^\circ.$$

IV - Hydroxyde complexe de cuivre

Nous avons cherché à faire directement cristalliser cet hydroxyde complexe , d'après le procédé de DUFF et STEER (6).

Nous avons dissous de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ fraîchement préparé dans une solution de triethanolamine jusqu'à saturation, puis nous avons ajouté 9 volumes d'acétone. Un produit bleu foncé se sépare qui, après sèchage sur P_2O_5 répond à l'analyse suivante:

Eléments	Cu^{++}	T	H^+
%	25,4	60,5	6,8
nb. d'ions ou mol./100 g.	0,4	0,405	6,8

Bien que d'aspect légèrement différent des hydroxydes précédents, ce complexe, a également pour formule $\left[T_2Cu_2(OH)_4\right]^\circ$.

Ce résultat est confirmé par un dosage alcalimétrique. Le 1/3 de l'alcalinité dosée exprimé en grammes de triethanolamine correspond à un pourcentage égal à 60. Nous n'avons pas réussi à faire cristalliser le deuxième hydroxyde déterminé en solution.

En conclusion, les cristaux obtenus nous ont permis d'une part, de retrouver les complexes :

$\left[T_2Cu_2(OH)_2\right]^{++}$ et $\left[T_2Cu_2(OH)_4\right]^\circ$. d'autre part, de prouver l'existence de l'ion $\left[T_2Cu\right]^{++}$ qui n'apparaissait en solution qu'à l'état de traces.

G) APPLICATION : DOSAGE DU CUIVRE

Les applications analytiques de la triethanolamine ont été étudiées qualitativement par RYAZANOV (25). En utilisant T associée à d'autres réactifs tels que : oxalate, thiocyanate, iodure, Trilon B, oxine, etc... il établit une méthode de séparation des cations destinée à éviter l'usage de l'hydrogène sulfuré.

Nous avons pour notre part, étudié la résistance à la précipitation des complexes de certains cations avec T en milieu alcalin, devant l'oxine. Nous avons choisi cette dernière, car c'est un excellent agent de précipitation de la plupart des cations usuels.

Qualitativement, l'addition d'oxine à un sel cuivrique en présence d'un excès de T en milieu sodique provoque un précipité vert abondant. La même expérience répétée avec les cations usuels permet de les classer en deux groupes :

restent en solution : Ag^{+}, Al^{+++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Cr^{+++}, Co^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Pb^{++}, Sb^{+++}, Sn^{++}, Ti^{++++}, Zn^{++}, Zr^{++}

précipitent : Cu^{++}, Ba^{++}, Ca^{++}, Hg^{++}, Sr^{++}, Mg^{++}, Sn^{++++}.

Pour maintenir les alcalinoterreux en solution, nous avons introduit, en plus, l'acide éthylènediaminetétraacétique sous forme de sel tétrasodique. A titre de comparaison, (PRIBIL (26)) l'oxine, en présence du seul réactif ci-dessus, donne les résultats suivants :

restent en solution : Al^{+++}, Ba^{++}, Ca^{++}, Cd^{++}, Cr^{+++}, Co^{++}, Pb^{++}, Sb^{+++}, Sn^{++} Sr^{++}, Zn^{++}.

précipitent : Ag^{+}, Bi^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Hg^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Sn^{4+}, Ti^{++++}, Zr^{++}.

Ainsi, en conjuguant les deux complexants, tous les cations restent en solution à l'exception de :

Cu^{++} - Sn^{4+} . tandis que Hg^{++} et Mg^{++} ne précipitent qu'au bout de quelques instants.

Cette propriété presque spécifique du cuivre nous a amené à l'utiliser dans un dosage gravimétrique de cet élément. Il consiste à le précipiter à partir de solutions sodiques de trilon B et triethanolamine par une solution alcoolique d'oxine. L'oxinate ainsi formé est filtré, séché à 110° et pesé.

$$\frac{Cu}{(C_9H_6NO)_2\ Cu} = 18{,}08\ \%.$$

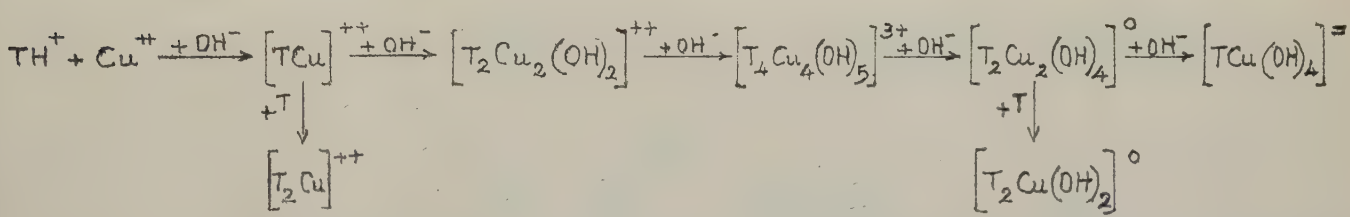
Des nombreux essais effectués, il ressort qu'un excès d'oxine supérieur à 3 fois la quantité stoechiométrique donne un résultat trop fort, probablement dû à une légère précipitation de l'oxine elle-même; d'autre part, il est préférable de filtrer à chaud et laver le précipité à l'eau chaude. Moyennant ces précautions, nous avons obtenu des dosages exacts de 5 à 100mg de cuivre dans 100ml de solution à moins de 1% près.

Nous avons précipité le cuivre en présence de 15 cations représentant un nombre de molécules supérieur à 10 fois le cuivre présent. Celui-ci a été retrouvé à plus de 99%. Le nombre et la diversité des procédés de dosage du cuivre sont tels qu'un de plus est probablement superflu; cependant, il peut être intéressant de savoir qu'en conjuguant les actions complexantes du trilon B et de la triethanolamine en milieu alcalin, seul le cuivre précipite par l'oxine; cela peut permettre de garder en solution d'éventuels cations gênants.

CONCLUSION

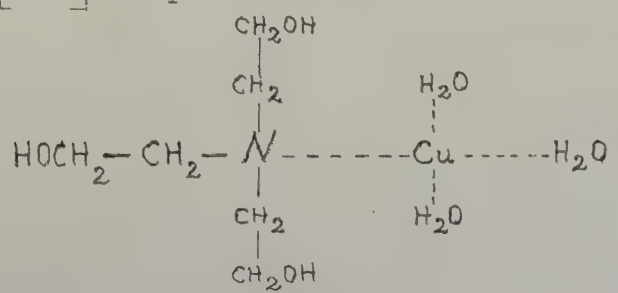
En résumé, la triethanolamine est susceptible de se combiner aux ions Cu^{++}, pour donner sept complexes définis dont deux ne font pas intervenir l'ionisation d'une (ou plusieurs) fonctions alcool. Leur domaine de stabilité ainsi que leur degré de condensation varient avec le pH : en milieu acide, ils ne sont ni condensés ni très stables; par contre, en milieu alcalin, les espèces condensées prédominent.

Le schéma suivant représente la formation successive des complexes, lors de l'alcalinisation par la soude d'un mélange de sels de cuivre et de triethanolammonium.

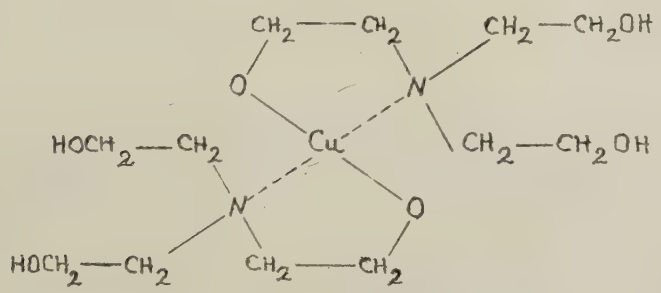


Il est difficile d'attribuer une représentation à chacun de ces corps sans avoir effectué une étude de leur structure par des procédés appropriés. Nous pouvons seulement proposer certains schémas plausibles en combinant les liaisons Cu-O et Cu-N, et en respectant une coordinence de 4.

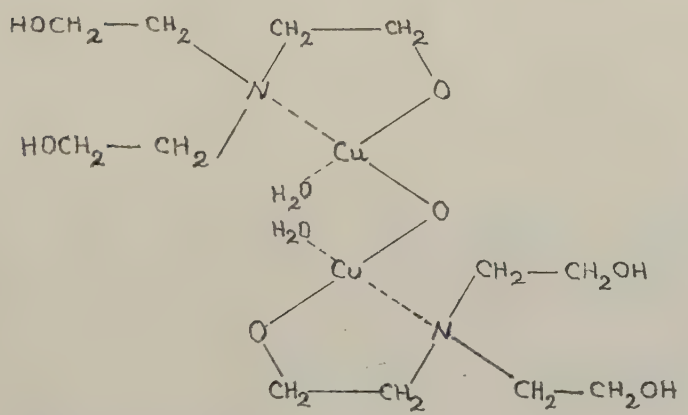
Ainsi, $[T\,Cu]^{++}$ peut s'écrire



tandis que $[T_2Cu(OH)_2]^\circ$ pourrait correspondre à la formule suivante :



et $[T_2Cu_2(OH)_4]^\circ$ à celle ci-dessous:



COMPOSES DU NICKEL

A) GENERALITES - BIBLIOGRAPHIE

Dès 1932, JAFFE (27) décrit la triethanolamine comme un réactif colorimétrique du nickel.

Utilisant des solutions plus concentrées, successivement DUFF (6), TETTAMANZI (28), GARELLI (29) et HIEBER (9) font cristalliser, en présence d'alcool, un composé d'addition Cl_2Ni, 2T, tandis que TETTAMANZI (7) isole un sulfate complexe SO_4Ni, 2T et BUONO (30), un produit d'alcoolyse :

$$[Ni\ OC_2\ H_4N\ (C_2\ H_4OH)_2]SCN$$

En solution, JESSOP (17) étudie par polarographie la réduction des sels de nickel en présence de T dans différents milieux, et détermine, comme pour le cuivre, le déplacement du potentiel de 1/2 vague, en fonction du pH.

SUBRAHMANYA (31-32) reprend et complète le travail précédent: il constate que les vagues de réduction sont irréversibles, quel que soit le pH, et parfois dédoublées; d'autre part, en milieu alcalin, il suppose l'intervention des ions OH^- dans la formation des chélates; enfin, en se limitant aux zones de concentration où l'irréversibilité est constante, il met en évidence deux espèces :

$$[T_2Ni] \qquad \text{et} \qquad [T\ Ni(OH)_2]$$

Enfin, DELCHAMPS (33), par spectrophotométrie et conductimétrie dans le méthanol, découvre $[TNi]$ et $[T_2Ni]$ tandis qu'en milieu fortement basique, il suggère la formation de composés polynucléaires tels que :

$$[T_3Ni_3(OH)_5] \quad [T\ Ni_3(OH)_7] \quad [T_2\ Ni_6\ (OH)_{11}] \quad [T_4Ni_6\ \ (OH)_{11}]$$

$$[T_2Ni_7\ (OH)_{14}]$$

En conséquence, ici interviennent également les trois constituants :

$$T - Ni^{++} - OH^-$$

B) OBSERVATIONS PRELIMINAIRES

Nous avons effectué le titrage d'un sel de nickel en présence d'un excès de triethanolamine (rapport $\frac{T}{Ni^{++}} = 20$) par de la soude en

mesurant, soit le pH, soit la conductibilité de la solution. Lorsqu'il a été ajouté 1,5 ion OH^- par Ni^{++}, on observe respectivement un saut de pH net et un point anguleux en conductimétrie. D'autre part, une étude spectrophotométrique conduit aux constatations suivantes : l'addition de triethanolamine à un sel de nickel renforce l'absorption de celui-ci, tandis que l'addition supplémentaire de soude, faisant virer la solution de bleu vert à jaune transforme progressivement le spectre. Si, partant de sulfate de nickel en présence d'un excès de complexant ($\frac{T}{N_i} = 20$), on ajoute de la soude en quantité telle que $\frac{OH^-}{Ni^{++}}$, varie par exemple, de 0 à 5, l'absorption mesurée à certaines longueurs d'onde, présente un maximum ou un minimum pour la valeur 1,5 de ce rapport.

Ces divers résultats groupés sur la figure n° 12 laissent prévoir l'existence d'au moins un complexe stable renfermant 1,5 OH^- par ion Ni^{++}. Le pH correspondant à sa formation n'est pas trop élevé et les mesures spectrophotométriques étant peu précises dans cette zone, nous avons préféré l'étudier quantitativement par potentiométrie.

C) ETUDE POTENTIOMETRIQUE

I) Mode d'application

Comme précédemment, nous utilisons la méthode de la surface potentiométrique.

Les constituants sont : TH^+, Ni^{++}, OH^-

La surface réduite S s'exprime ainsi :

$$(1) \qquad S = a \log \frac{(TH^+)}{(TH^+_o)} + b \log \frac{(Ni^{++})}{(Ni^{++}_o)} + 0{,}43\,(N_o - N)$$

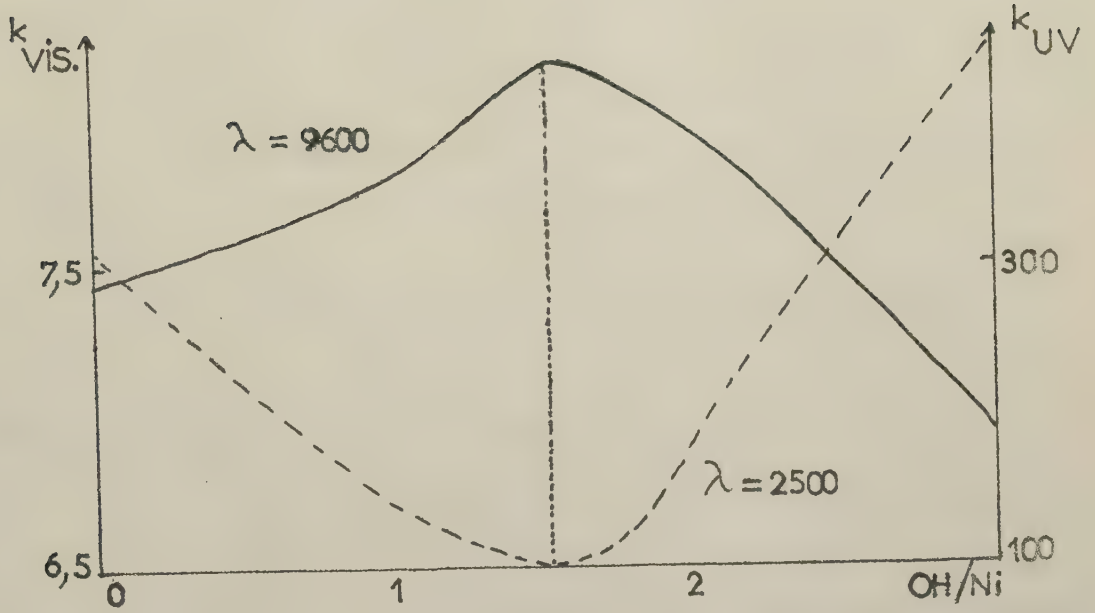
a) est le nombre initial d'ions TH^+ dans le volume V_1

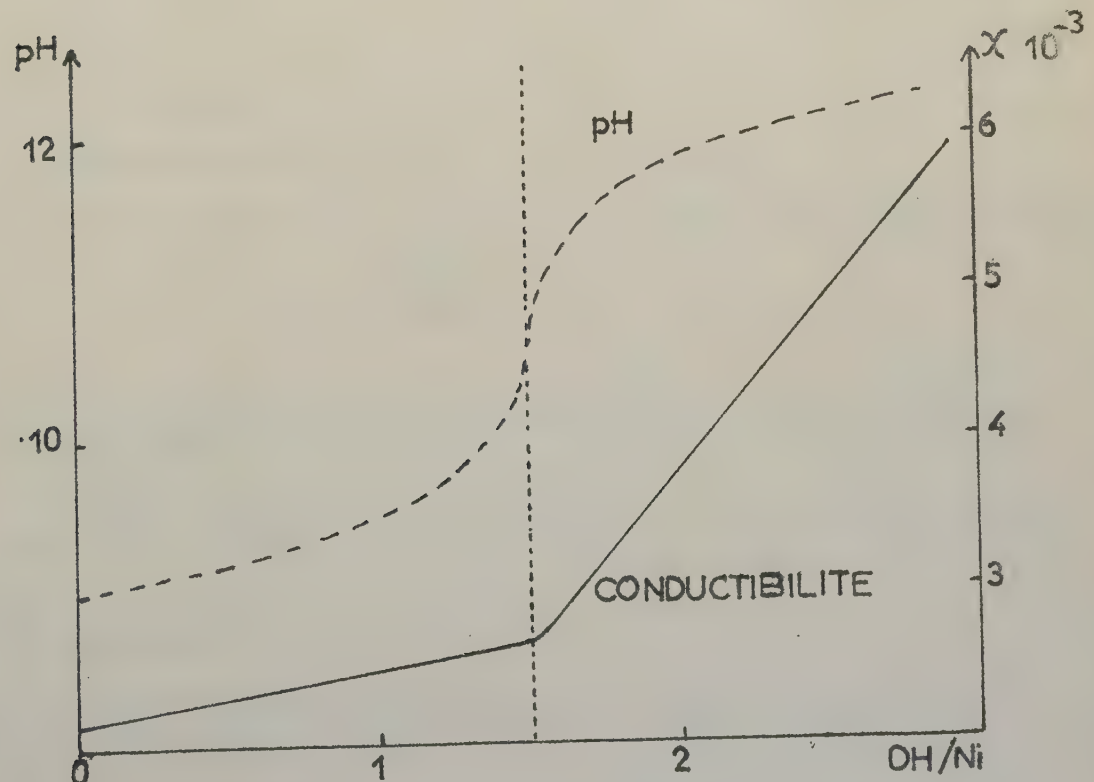
b) " " " " Ni^{++} " " "

Mais, contrairement au cas du cuivre, nous ne disposons pas d'électrode indicatrice des ions nickel, si bien que l'équation ci-dessus renferme 3 inconnues : (TH^+) (Ni^{++}) et N au lieu de 2. Pour pouvoir la résoudre, il est nécessaire de déterminer (Ni^{++}) indirectement. Comme nous l'avons exposé dans l'introduction, nous avons pour cela, réalisé des titrages par la soude de mélanges de nitrates de nickel et de triethanolammonium (x), à volume total constant V_1, tels que a soit constant et b variable, soit b°, b', b'', b''' .

Ensuite, nous avons répété ces mêmes titrages pour les dilutions V_2, V_3, V_4.

(x) Nous avons choisi NO_3TH car le perchlorate de triethanolamine et de nickel est insoluble. La force ionique constante est assurée par NO_3Na.





$\frac{T}{Ni} = 20$

Fig. 12

Comme on l'a vu plus haut, (Ni^{++}) et N se déduisent des dérivées partielles, à pH constant, de S par rapport respectivement à b et log V_o.

Exemple : conditions du titrage par la soude :

a mol de TH^+ b mol de Ni^{++} Volume V_1

A pH donné, pour lequel la surface réduite a pour valeur S_1°, $\log \frac{(Ni^{++})}{(\overline{Ni_o^{++}})}$ est égal à la tangente à la courbe :

$S = f(b)$ pour la dilution V_1 au point représentatif

(S_1° , b)

tandis que $N_o - N$ est égal à la tangente à la courbe:

$S = f(\log V)$ pour la quantité b° de B au point représentatif $(S_1^\circ , \log V)$.

La seule inconnue demeure (TH^+) qui s'obtient par la résolution de l'équation (1).

II) Etude expérimentale.

1) Titrages effectués (à force ionique totale = 2)

2 molécules de	NO_3TH	+ 0,97 mol	$(NO_3)_2Ni$	dans 10-25-50-100 litres
"	"	0,782 "	"	"
"	"	0,391 "	"	"
"	"	0,195 "	"	"

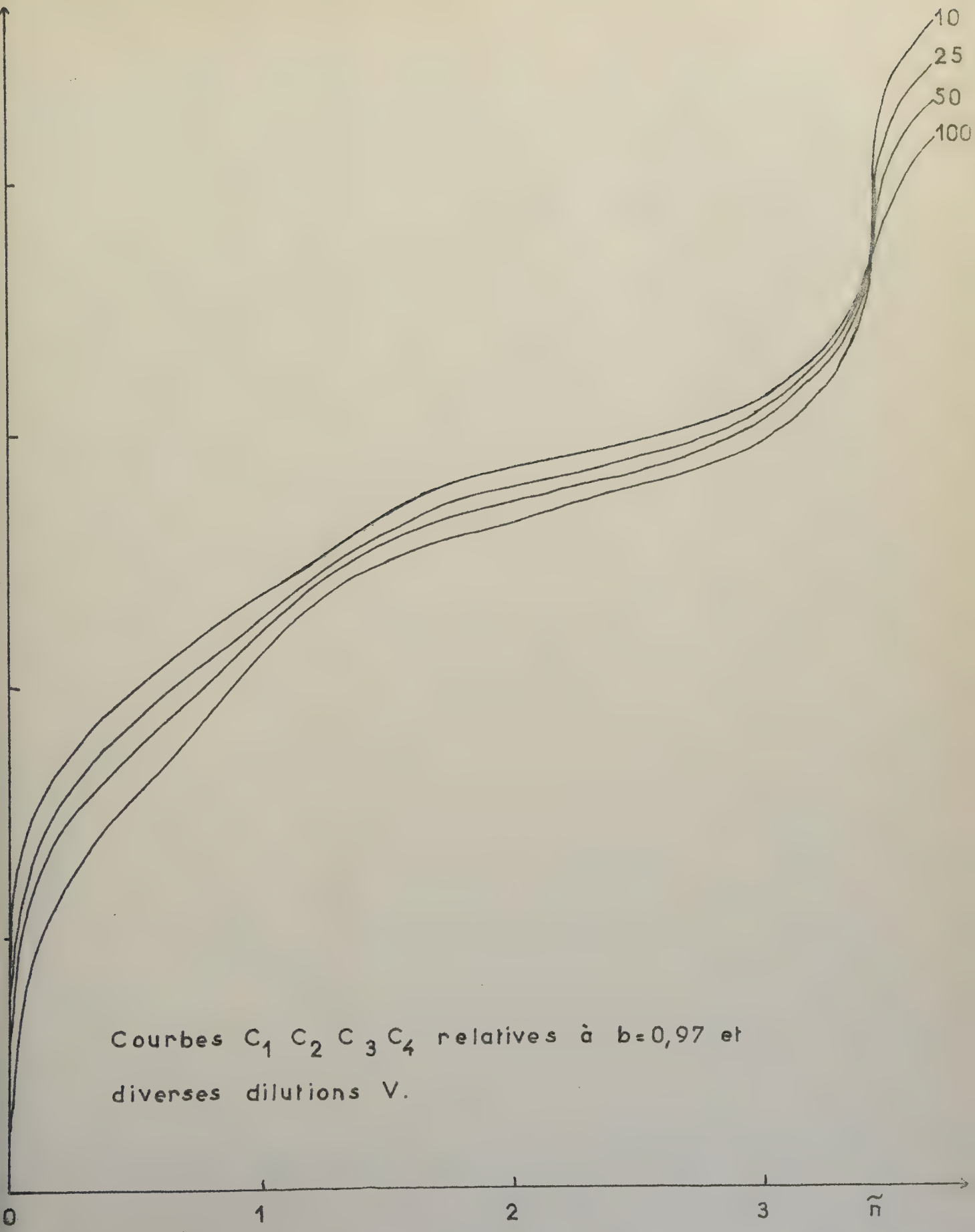
Sur la figure n° 13, sont reportées les courbes en fonction de la dilution, relatives à b° = 0,97.

Sur la figure n° 14, sont reportées celles en fonction de b, relatives à V_2 = 25 litres.

2) Résultats

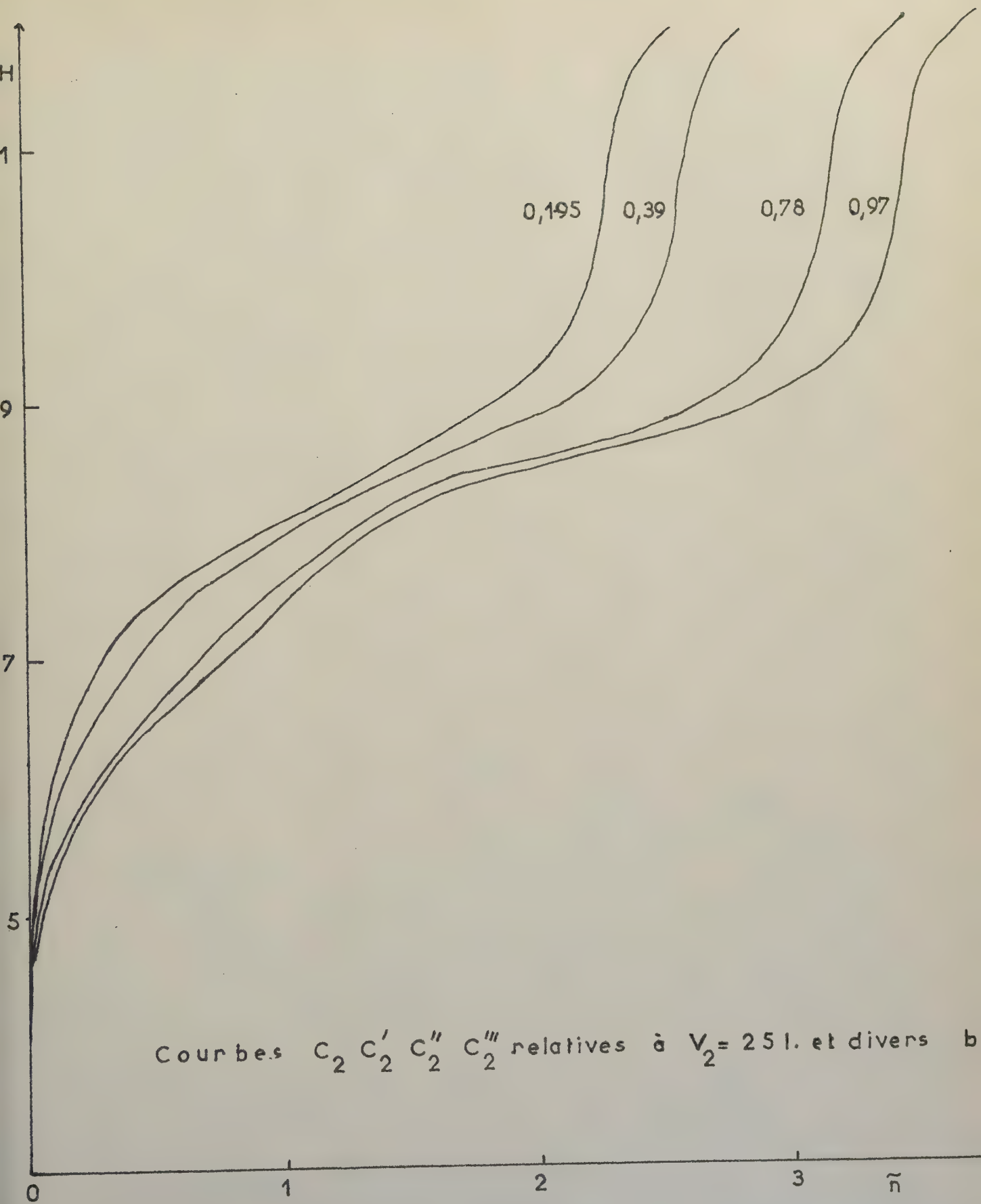
Toutes les courbes C : pH = $f(\tilde{n})$ présentent un saut de pH après une addition de soude telle que :

$\frac{\tilde{n} - TH_o^+}{Ni_o^{++}}$ soit égal à 1,5. Il est donc logique d'étudier d'abord le système à un pH voisin du saut pour déterminer la



Courbes C_1 C_2 C_3 C_4 relatives à b=0,97 et diverses dilutions V.

Fig. 13



Courbes C_2 C_2' C_2'' C_2''' relatives à V_2 = 25 l. et divers b.

Fig. 14

formule du complexe unique formé en ce point.

Notre étude complète n'a porté que sur un seul rapport initial :

$$\frac{TH^+_o}{Ni^{++}_o} = \frac{2}{0,97} = 2,06.$$

Les autres rapports n'ont servi que pour le calcul des dérivées $\frac{\partial S}{\partial b}$

Les données fixes sont donc :

$a = 2 \qquad b = 0,97 \qquad N_o = 2,97$

Considérons la première dilution $V_1 = 10$ l. (d'où $TH^+_o = \frac{2}{10}$) et pH = 10,40.

Les données relatives à ces conditions sont :

$\tilde{n} = 3,45 \qquad S = - 9,06 \qquad \frac{\partial S}{\partial \log V} = 1,73$ d'où $N = 2,97 - 1,73 = 1,24$

$\frac{\partial S}{\partial b} = - 4,92 \qquad \log (Ni^{++}) = - 4,92 + \log \frac{0,97}{10} = - 5,935$

Par application de la formule (1), il vient :

$$- 9,06 = 2 \left[\log (TH^+) - \log \frac{2}{10}\right] + 0,97 (-4,92) + 0,43 \times 1,73$$

A partir de cette équation, en procédant comme dans le cas du cuivre, on peut évaluer les quantités complexées :

$$TH^+_{compl.} = a - V_1 \left[(TH^+) + (T)\right] \overset{(x)}{=} 1.00 \text{ avec } (T) = K \frac{(TH^+)}{(H^+)}$$

en rappelant que K est la constante de dissociation de l'équilibre: $TH^+ \rightleftarrows T + H^+$

$$Ni^{++}_{compl.} = b - V_1 (Ni^{++}) \neq 0,97$$

$$OH^-_{compl.} = \tilde{n} - V_1 \left[(T) + (OH^-)\right] = 2,45$$

$$Q = N - V_1 \left[(TH^+) + (T) + (Ni^{++}) + (OH^-)\right] = 0,24$$

D'où :

$$\frac{TH^+ \text{ compl.}}{Ni^{++} \text{ compl.}} \neq 1 \qquad \frac{Ni^{++} \text{ compl.}}{Q} \neq 4 \qquad \frac{OH^- \text{ compl.}}{Ni^{++} \text{ compl.}} \neq 2,5$$

Il se forme donc un ion complexe tétracondensé en nickel et triethanolamine et nécessitant pour sa formation 10 OH^-.

(x) Dans cette zone de pH, toute la triethanolamine libre est pratiquement sous forme de T, d'où $TH^+_{compl.} \neq a - V_1(T)$.

$$4\ TH^{+} + 4\ Ni^{++} + 10\ OH^{-} \rightleftharpoons (TH)_4\ Ni_4\ (OH)_{10} \quad \text{ou} \quad \left[T_4Ni_4(OH)_6\right]^{++}$$

soit d'après les notations admises $Q_{4,4,6}$

La constante de dissociation $K_{4,4,6}$ de ce complexe peut se calculer à l'aide des concentrations des constituants libres.

$$K_{4,4,6} = \frac{(T)^4\ (Ni^{++})^4\ (OH^-)^6}{Q_{4,4,6}}$$

A la force ionique considérée, elle a été trouvée égale à $10^{-47,74}$.

Aux autres dilutions : V_2 = 25 l. et V_3 = 50 l. les résultats pour le même pH sont les suivants :

TABLEAU XII

V	$\bar{n}$	S	$\frac{\partial S}{\partial \log V}$	$\frac{\partial S}{\partial b}$	$TH^{+}_{compl.}$	$Ni^{++}_{compl.}$	$OH^{-}_{compl.}$	Q	$pK_{4,4,6}$
10	3,45	-9,06	1,73	-4,92	1	0,97	2,45	0,24	47,74
25	3,45	-8,36	1,73	-4,20	1	0,97	2,46	0,24	47,66
50	3,45	-7,9	1,69	-3,74	0,965	0,97	2,41	0,24	47,84

A partir de ce premier complexe $Q_{4,4,6}$, il est possible d'explorer toute la zone de pH précédant le point d'équivalence. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus aux différentes solutions de pH ≠ 10 à pH ≠ 5.

TABLEAU XIII

pH	V	$\tilde{n}$	S	$\frac{\partial S}{\partial \log V}$	$\frac{\partial S}{\partial \beta}$	$TH^+_{compl.}$	$Ni^{++}_{compl.}$	$OH^-_{compl.}$	Q	$pK_{4,4,6}$	$pK_{2,2,2}$	$pK_{1,1,0}$
9,91	10	3,40	-7,38	1,71	-4,2	0,98	0,97	2,40	0,24	47,79	18	
	25	3,38	-6,69	1,71	-3,47	0,98	0,97	2,38	0,24	47,67		
	50	3,37	-6,23	1,67	-3,03	0,945	0,97	2,33	0,24	47,83		
9,14	10	3,10	-4,86	1,64	-3,06	1,01	0,97	2,21	0,34	47,82	18,26	
	25	3,045	-4,19	1,63	-2,35	1,01	0,965	2,16	0,35	47,75	18,08	
	50	2,95	-3,77	1,53	-1,94	0,955	0,96	2,01	0,385	47,95	18,24	
8,72	10	2,70	-3,61	1,55	-2,46	1,00	0,97	1,93	0,42	47,82	18,30	
	25	2,49	-2,99	1,46	-1,78	0,995	0,955	1,715	0,49		18,26	
	50	2,27	-2,65	1,21	-1,38	0,94	0,93	1,45	0,66		18,05	2,77
8,37	10	2,10	-2,81	1,27	-2,02	0,995	0,96	1,495	0,685		18,21	2,87
	25	1,79	-2,29	1,08	-1,43	0,96	0,935	1,16	0,81		17,84	2,88
	50	1,62	-1,98	0,97	-1,11	0,905	0,895	0,96	0,83		17,80	2,89
7,80	10	1,30	-1,88	1,00	-1,50	0,955	0,94	1,00	0,90		18,07	2,97
	25	1,20	-1,47	0,89	-1,07	0,885	0,885	0,88	0,885			2,92
	50	1,15	-1,23	0,85	-0,87	0,83	0,84	0,815	0,82			2,97
7,05	10	0,92	-1,047	0,91	-0,90	0,88	0,85	0,845	0,83			2,95
	25	0,79	-0,72	0,70	-0,60	0,70	0,727	0,70	0,73			2,93
	50	0,67	-0,54	0,62	-0,46	0,605	0,635	0,575	0,62			2,93
6,16	10	0,52	-0,4	0,53	-0,36	0,54	0,55	0,51	0,55			2,98
	25	0,34	-0,215	0,35	-0,19	0,35	0,35	0,325	0,35			2,97
	50	0,235	-0,137	0,26	-0,13	0,26	0,255	0,22	0,255			3,05
4,90	10	0,10	-0,055	0,105	-0,055	0,105	0,118	0,100	0,117			3,01
	25	0,08	-0,02	0,07	-0,026	0,05	0,06	0,045	0,042			2,93

On remarque tout d'abord que $\frac{TH^+ \text{ compl.}}{Ni^{++}\text{compl.}}$ est toujours peu différent de 1, ce qui suppose autant d'ions Ni^{++} que de molécules de triethanolamine dans chaque complexe. Le léger excès constaté parfois pourrait être dû à l'existence d'un complexe plus riche en T, mais sa proportion ne dépassant pas 5%, nous n'avons pu l'identifier. Il faut d'ailleurs signaler que les conditions expérimentales : rapport initial $\frac{TH^+_o}{Ni^{++}_o} \neq 2$ ne favorisent guère sa formation.

A pH $> 9,14$, seul existe le complexe $Q_{4,4,6}$ dont la constante est égale à $10^{-47,8}$.

A pH = 9,14, les rapports des quantités complexées deviennent:

$$4 > \frac{Ni^{++}\ compl.}{Q} > 2 \qquad 2,5 > \frac{OH^-\ compl.}{Ni^{++}\ compl.} > 2$$

Il y a donc superposition de $Q_{4,4,6}$ et d'un complexe moins condensé, nécessitant probablement 2 OH^- par Ni^{++} pour se former.

Après élimination des quantités de réactifs complexées sous forme de $Q_{4,4,6}$ selon le principe exposé au chapitre du cuivre, il vient effectivement :

$$\frac{Ni^{++}\ compl.}{Q} = 2 \qquad \text{et} \qquad \frac{OH^-\ compl.}{Ni^{++}\ compl.} \neq 2$$

Cela correspond à un complexe bicondensé $Q_{2,2,2}$ dont l'équation de réaction s'écrit :

$$2\ TH^+ + 2\ Ni^{++} + 4\ OH^- \rightleftharpoons (TH)_2\ (Ni)_2\ (OH)_4 \quad \text{ou} \quad \left[T_2\ Ni_2(OH)_2\right]^{++}$$

Sa constante de dissociation $K_{2,2,2} = \dfrac{(T)^2(Ni^{++})^2(OH^-)^2}{Q_{2,2,2}}$

est sensiblement égale à $10^{-18,2}$.

A pH compris entre 8,7 et 7,05, les rapports des quantités complexées changent à nouveau :

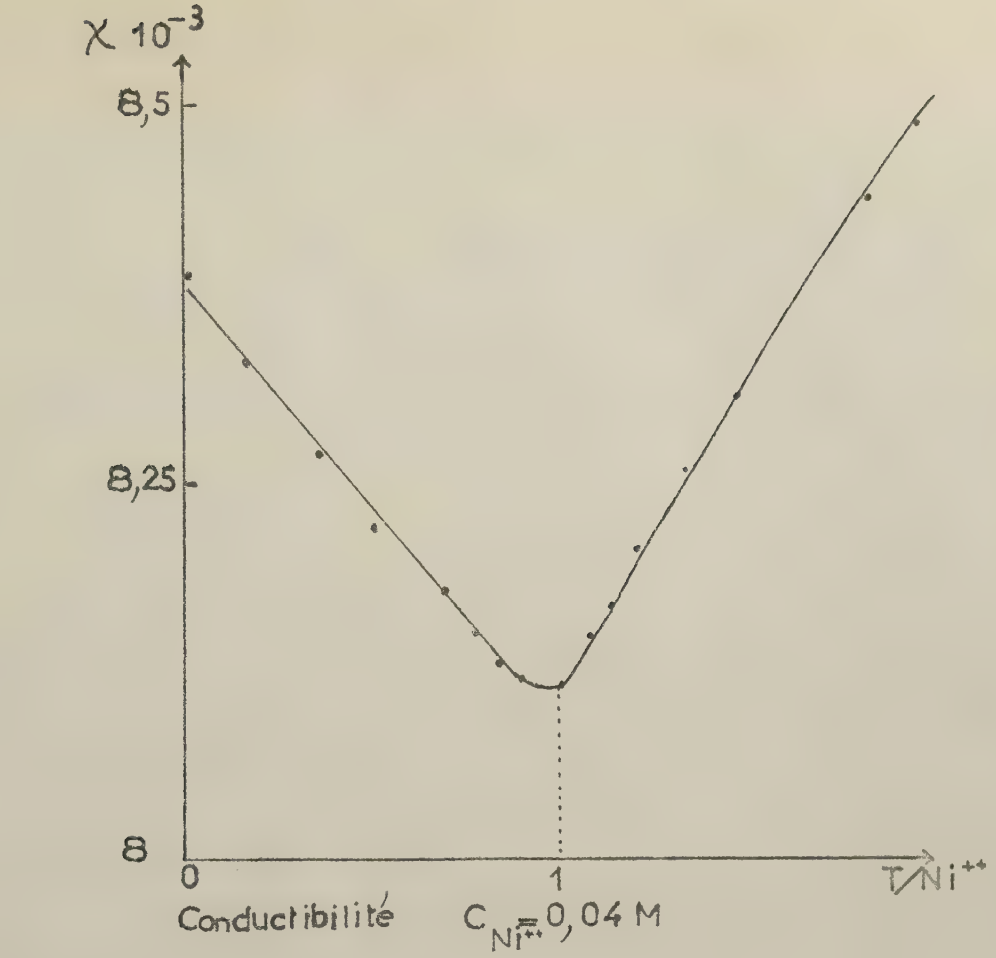
$$2 > \frac{Ni^{++}\ compl.}{Q} > 1 \qquad 2 > \frac{OH^-\ compl.}{Ni^{++}\ compl.} > 1$$

Le complexe $Q_{4,4,6}$ semble avoir disparu; en revanche, en plus de $Q_{2,2,2}$ apparait un complexe moins condensé et moins riche en OH^- En effet, après soustraction des quantités complexées relatives à $Q_{2,2,2}$ il reste :

$$\frac{OH^-\ compl.}{Ni^{++}\ compl.} \neq 1 \qquad \frac{Ni^{++}\ compl.}{Q} \neq 1$$

Cela traduit la présence d'un complexe $Q_{1,1,0}$ tel que :

$$TH^+ + Ni^{++} + OH^- \rightleftharpoons (TH)\ Ni(OH) \quad \text{ou} \quad \left[T\ Ni\right]^{++}$$


χ 10⁻³
8,5
8,25
8
0
1
T/Ni++
Conductibilité
C Ni++ = 0,04 M

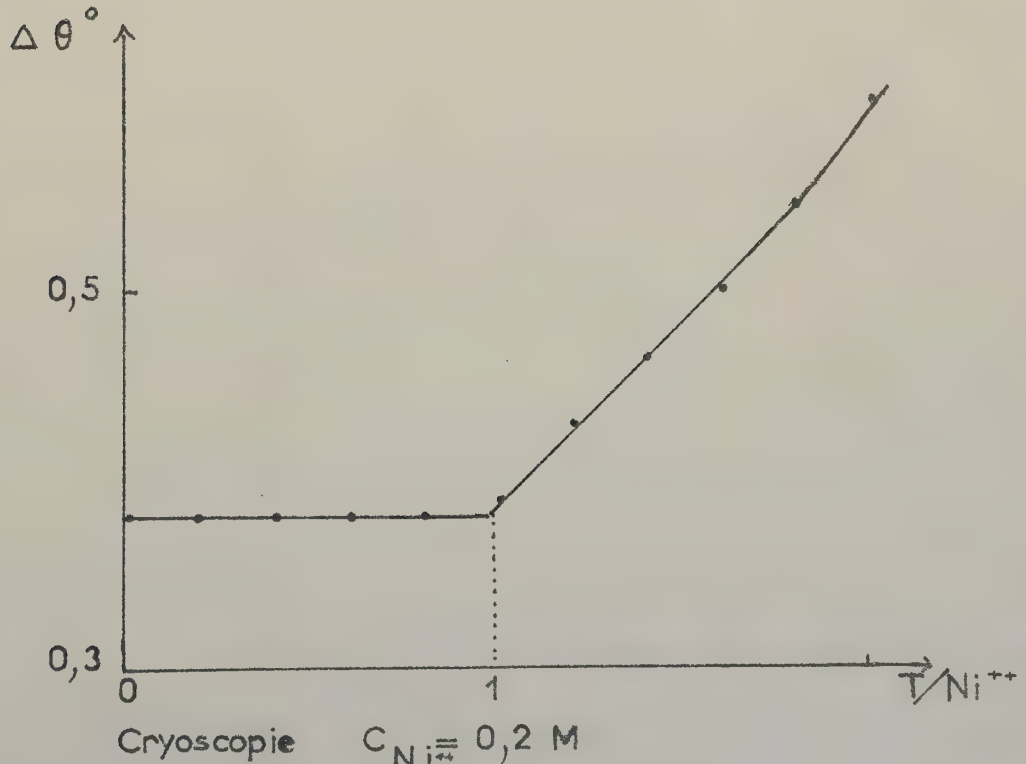

Δ θ°
0,5
0,3
0
1
T/Ni++
Cryoscopie
C Ni++ = 0,2 M

Fig. 15

Si l'on retire l'abaissement dû à la triethanolamine en excès, soit :

17,5 x 0,0133 = 0,23 il reste $\Delta\theta = 0,12$

abaissement mol. normal — C_T en excès dans 100 g.

qui, rapporté au nickel, donne un abaissement moléculaire dû au complexe égal à 4,5, soit le 1/4 de la valeur normale.

III - Spectrophotométrie

Le complexe $Q_{1,1,0}$ a été retrouvé par la méthode des variations continues, [JOB (23)], appliquée aux constituants : sulfate de nickel et triethanolamine, en solutions équimoléculaires 0,2 M. La densité optique mesurée aux longueurs d'onde λ = 3.950 Å et 6.500 Å, et reportée en fonction de la composition des solutions, permet de tracer la courbe des écarts à la loi des mélanges. Voir figure n° 16.

Elle présente un maximum pour 50% de T et 50% de SO_4Ni : le complexe formé est donc $Q_{1,1,0}$.

L'utilisation de solutions non équimoléculaires peut servir à calculer la constante de dissociation $K_{1,1,0}$

En effet, soient : C_1 concentration du premier constituant

C_2 = concentration du deuxième constituant

x = abscisse du maximum de la courbe des écarts.

On démontre (JOB (23)) que :

$$K = \frac{\frac{1}{C_2 - C_1} \left[(C_1 + C_2)\, x - C_1\right]^2}{1-2x}$$

Nous avons utilisé les systèmes suivants :

a) $C_T = 0,4$ M $C_{Ni} = 0,1$ M

le maximum correspond à x = 0,77 voir courbe n° 17

$$K_{1,1,0} = \frac{-\frac{1}{0,3}\left[(0,5 \times 0,77) - 0,4\right]^2}{1-2 \times 0,77} \simeq 1,4\ 10^{-3}, \text{ soit } pK = 2,85$$

b) $C_T = 0,1$ M $C_{Ni} = 0,2$ M $x' = 0,30$ voir courbe n° 17

$$K_{1,1,0} = \frac{\frac{1}{0,1}\left[(0,3 \times 0,3) - 0,1\right]^2}{1-2 \times 0,3} = 2,5\ 10^{-3}, \text{ soit } pK = 2,60$$

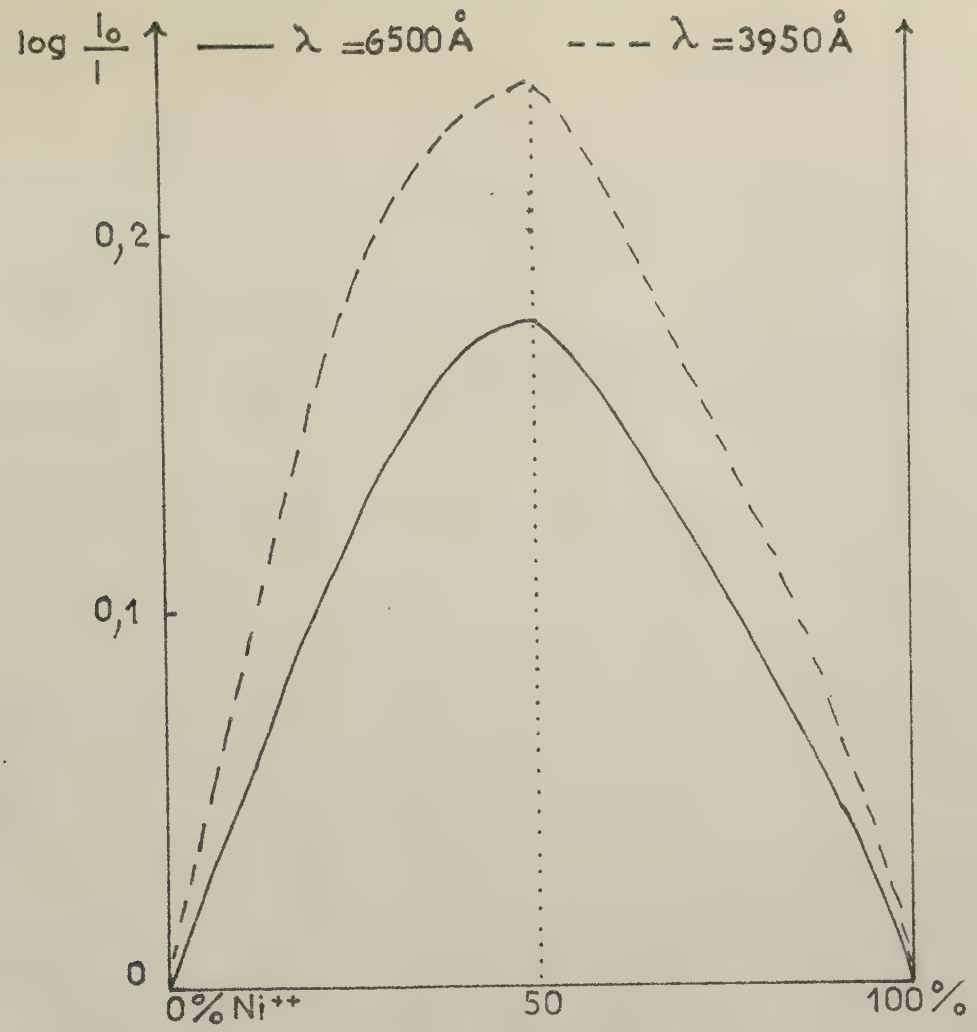

log Io/I
λ =6500 Å
λ =3950 Å
0,2
0,1
0
0% Ni++
50
100%

Fig. 16

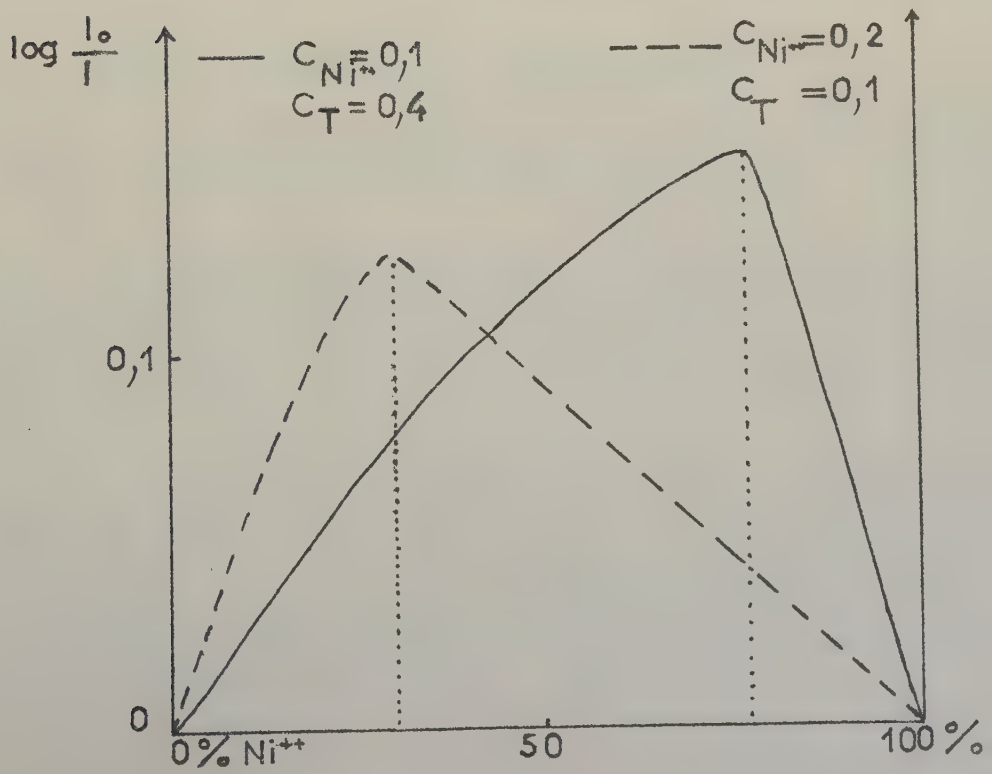

log Io/I
C Ni++ =0,1
C T = 0,4
C Ni++ =0,2
C T =0,1
0,1
0
0% Ni++
50
100%

Fig. 17

Par potentiométrie, nous avions trouvé $pK_{1,1,0}$ = 2,95

E - ETUDE EN MILIEU PLUS ALCALIN

Ni la potentiométrie, ni la conductimétrie ne peuvent s'appliquer à pH élevé. Par contre, l'absorption dans le visible du système étudié varie beaucoup avec l'alcalinité; aussi avons nous fait appel à la spectrophotométrie.

I - Complexe tétracondensé $Q_{4,4,6}$

Son spectre est très accessible grâce à sa grande stabilité.

Nous avons vérifié pour trois concentrations en nickel:

$C_{Ni} = 10^{-2}M - 5\ 10^{-2} - 10^{-1}$ que des solutions contenant une concentration constante en triethanolamine (C_T = 2 M) et un rapport constant $\frac{C_{OH}}{C_{Ni}} = 1,5$ suivaient bien la loi de Beer.

Nous en avons déduit le coefficient d'absorption moléculaire $k = \frac{1}{l\ c} \log \frac{I_o}{I}$ du complexe pour toutes les longueurs d'onde de λ = 3.800 Å à λ = 9.600 Å.

En conséquence, nous sommes parti de $Q_{4,4,6}$ pour notre étude en milieu plus alcalin.

II - Conditions expérimentales - Mode de calcul

Pour chacune des trois concentrations en SO_4Ni : 10^{-2}, 510^{-2}, 10^{-1} M, nous avons réalisé des mélanges où C_T restait constamment égal à 2 M, tandis que C_{OH} variait de 1,5 C_{Ni} à 6 M.

La force ionique maintenue constante (et égale à 2) aussi longtemps que possible était assurée par du nitrate de sodium. Pour chaque solution définie par son pH ou la concentration en soude ajoutée, nous avons mesuré la densité optique (et, par suite, le coefficient d'absorption moléculaire), de λ = 3.800 Å à λ = 9.600 Å, région la plus favorable à cette étude.

La figure n° 18 représente les spectres relatifs à $C_{Ni} = 5\ 10^{-2}$M. Sur cette figure (et les résultats sont identiques, dans le cas des autres C_{Ni}) apparaissent deux points isobestiques (x) : l'un M à 8650 A, l'autre

(x) Il existe un autre point à 5.700 Å, mais le faisceau de courbes qui passe par ce point est le même que celui passant par M; par conséquent, cela n'introduit aucun complexe supplémentaire.

N à 9.150 Å, dans des régions d'alcalinités différentes. Chaque point isobestique traduit la présence de deux espèces distinctes, mais comme chaque courbe dérive de la précédente par une addition continue de soude, il est logique d'admettre l'existence de seulement trois complexes distincts dont un commun aux deux groupes.

Le 1er est $Q_{4,4,6}$; nous le désignerons provisoirement par I pour simplifier l'écriture; son spectre passe par le point isobestique N. Le spectre du dernier, appelé III est obtenu d'après les courbes relatives à $C_{Ni} = 10^{-2}$ M. En effet, à cette concentration, lorsque le milieu est très alcalin, il existe une courbe limite au delà de laquelle une addition supplémentaire de soude ne produit plus de variation de la densité optique.

On peut alors admettre que l'excès de soude est suffisant pour que tout le nickel soit sous forme du complexe III.

Ce spectre passe par le point isobestique M. Il est reporté en pointillés rouges sur la figure 18. Le complexe intermédiaire II a un spectre inconnu dont on peut seulement dire qu'il passe par les deux points isobestiques; en effet, à 9150 Å, I et II ont même absorption et à 8650 Å, II et III ont même absorption.

L'existence des points M et N permet de calculer les proportions respectives α, β, γ des trois complexes. Soit λ = 9150 Å. I et II ont même absorption tandis que III absorbe davantage. Dès qu'il se forme la moindre trace de III, l'absorption croît. D'où γ (proportion de III) va croître de 0% pour toutes les courbes passant par le point N à 100% pour la courbe correspondant à III pur c'est-à-dire la courbe limite déterminée plus haut.

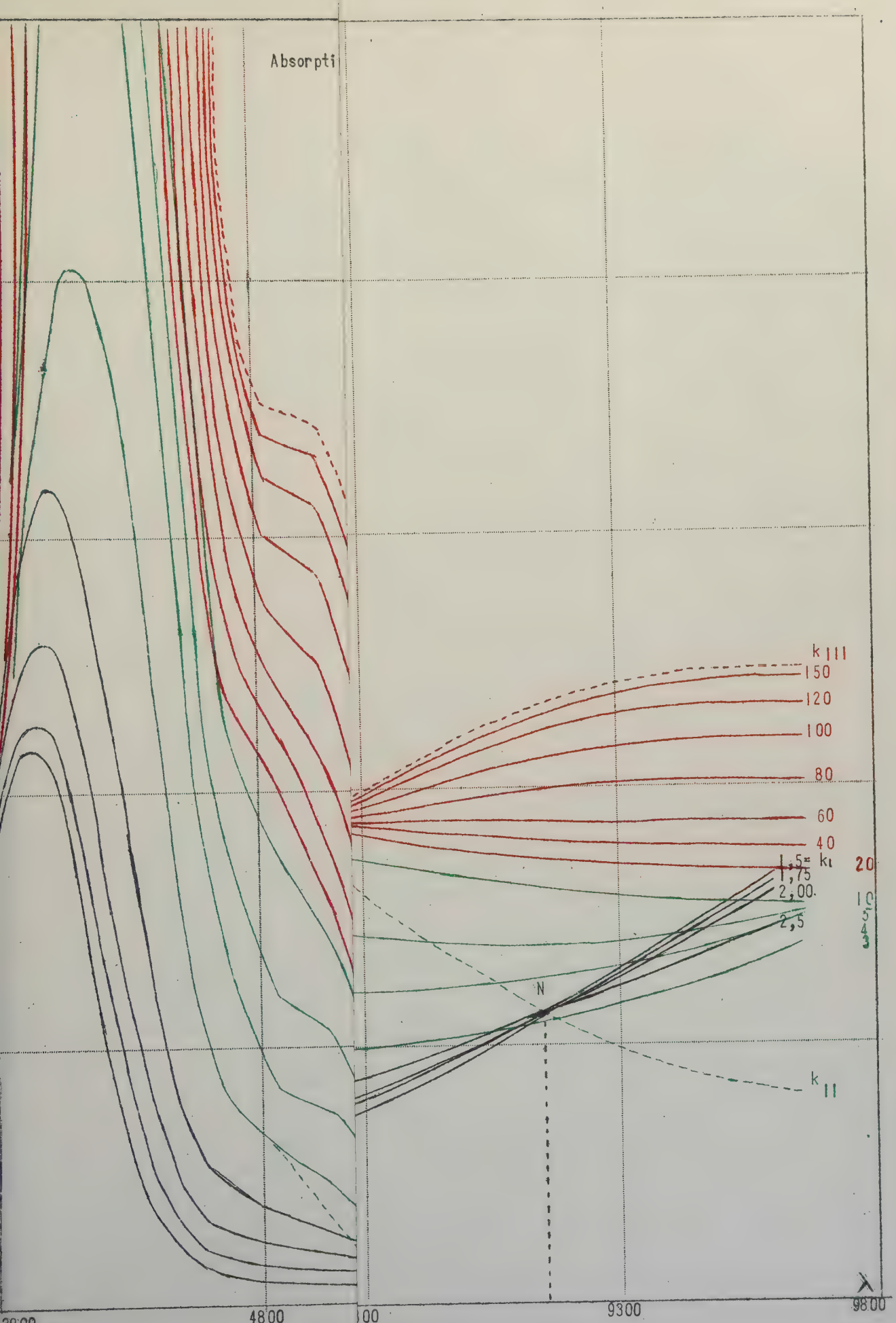
Sachant que les absorptions sont additives et que $\alpha + \beta + \gamma$ = 100%, on peut écrire, si k est l'absorption d'une courbe intermédiaire quelconque, à 9150 Å :

$$k = k_{III}\,\gamma + k_{I-II}(\alpha + \beta) = k_{III}\,\gamma + k_{I-II}\,(1 - \gamma)$$

d'où

$$\gamma = \frac{k - k_{I-II}}{k_{III} - k_{I-II}}$$

De même, à λ = 8650 Å, II et III ont même spectre tandis que l'absorption de I est plus faible. Par conséquent α va décroître de 100% pour I pur (courbe origine) jusqu'à 0% pour toutes les courbes passant par le point M. Si k' est l'absorption d'une courbe intermédiaire, il vient :


Absorpti
k III
150
120
100
80
60
40
1,5= k I
1,75
2,00
2,5
20
10
N
k II
λ
3800
4800
9300
9800

$$k' = k_I \alpha + k_{II-III} (\beta + \gamma) = k_I \alpha + k_{II-III} (1 - \alpha)$$

d'où

$$\alpha = \frac{k_{II-III} - k'}{k_{II-III} - k_I}$$

En combinant les résultats obtenus aux deux longueurs d'onde, on détermine α et γ d'où β par différence. Il est bien évident que le faisceau de courbes passant par le point N ne comprend que les composés I et II, celui passant par M seulement II et III, tandis que le faisceau ne passant ni par l'un, ni par l'autre renferme les trois espèces, qui doivent coexister dans un certain domaine.

III - Résultats

1) Calcul des proportions

Les données lues sur les courbes sont :

à 8650 Å $k_1 = 3,06$ $k_{II-III} = 9,3$

à 9150 Å $k_{1-II} = 5,5$ $k_{III} = 11,6$

Les résultats relatifs à $C_{Ni} = 5 10^{-2}$ M sont consignés dans les deux tableaux suivants : le premier est relatif à la zone de pH où peut être utilisée l'électrode de verre, tandis que l'autre traduit les expériences réalisées en milieu sodique de concentration supérieure à 1 M.

Pour établir une continuité dans les mesures, nous avons dans le premier, exprimé l'absorption, non en fonction de pOH (-log de l'activité de OH^-) mais du log de la concentration en OH^- libre. Celle-ci se détermine en étalonnant les électrodes avec de la soude en concentration variable, non plus dans l'eau pure, mais en présence d'un sel de base tel que la force ionique soit maintenue constante et égale à la valeur choisie pour l'étude des complexes.

Remarque : Nous avons également utilisé cet étalonnage dans le cas du cadmium : les courbes et résultats expérimentaux sont exposés en détail dans le chapitre suivant.

Tableau XIV

log (OH^-)	-2,1	-1,42	-1,18	-0,96	-0,77	-0,6	-0,53	-0,40	-0,10
k'	3,06	3,10	3,22	3,40	3,84	4,46	4,70	5,28	7,24
k	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,74	7,48
% α	100	99,3	97,5	94,5	87,5	77,6	73,7	64,5	33
% β	0	0,7	2,5	5,5	12,5	22,4	26,3	31,5	34,5
% γ	0	0	0	0	0	0	0	4	32,5

Lorsque la concentration en soude ajoutée C_{OH} atteint une molécule par litre, il n'est plus possible de mesurer log (OH^-); mais l'excès par rapport au nickel est tel que l'on peut négliger la fraction complexée, d'où log (OH^-) est peu différent de log (C_{OH}).

Tableau XV

log C_{OH}	0	0,3	0,47	0,6	0,7	0,78
k'	8,58	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
k	8,9	9,88	10,3	10,74	11,16	11,46
% α	11,5	0	0	0	0	0
% β	32,7	28,2	21,3	14	7,2	2,2
% γ	55,8	71,8	78,7	86	92,8	97,8

De même pour $C_{Ni} = 10^{-2}$ M

Tableau XVI

log (OH^-)	-2,41	-2,24	-1,98	-1,49	-1,15	-1,04	-0,78	-0,63	-0,36	-0,22	-0,12	-0,08
k'	3,06	3,07	3,08	3,18	3,68	4,00	4,9	5,54	6,76	7,4	8,14	8,4
k	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,74	6,8	7,4	8,14	8,42
% α	100	99,9	99,7	98,2	90	85	70,5	60,2	40,7	30,5	18,5	14,4
% β	0	0,10	0,3	1,8	10	15	29,5	35,8	38	38,3	38,2	37,8
% γ	0	0	0	0	0	0	0	4	21,3	31,2	43,3	47,8

Tableau XVII

log C_{OH}	0	0,3	0,47	0,6	0,7	0,78	0,845
k'	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
k	9,5	10,3	10,9	11,3	11,56	11,6	11,6
% α	0	0	0	0	0	0	0
% β	34,4	21,3	12	4,8	0,7	0	0
% γ	65,6	78,7	88	95,2	99,3	100	100

Enfin, pour $C_{Ni} = 10^{-1}$ M

Tableau XVIII

log (OH^-)	-2,02	-1,23	-0,84	-0,61	-0,48	-0,27	-0,18	-0,03
k'	3,06	3,12	3,38	3,9	4,40	5,34	5,82	7,2
k	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,94	6,32	7,66
% α	100	99,1	95	86,5	78,5	63,5	55,8	33,7
% β	0	0,9	5	13,5	21,5	29,3	31,2	30,9
% γ	0	0	0	0	0	7,2	13	35,4

Tableau XIX

$\log C_{OH}$	0	0,3	0,47	0,6	0,7	0,78
k'	7,62	8,68	9,3	9,3	9,3	9,3
k	8,06	9,12	9,9	10,34	10,8	11,24
% α	27	10	0	0	0	0
% β	31	30,5	27,8	20,6	12,2	5,8
% γ	42	59,5	72,2	79,4	87,8	94,2

L'ensemble des courbes 19 traduit la répartition des trois complexes en fonction de log (OH^-) ou log C_{OH} .

2) Calcul de k_{II}

La connaissance pour chaque λ de k_I et k_{III} ainsi que des proportions α , β et γ (par ex. à $C_{Ni} = 5.10^{-2}$ M) permet de déterminer le coefficient d'absorption moléculaire k_{II} de II.

En effet, l'absorption k_i mesurée à une longueur d'onde quelconque est égale à :

$$k_i = \alpha k_I + \beta k_{II} + \gamma k_{III} \qquad \text{d'où} \qquad k_{II}$$

En résolvant, pour une même λ , les différentes équations relatives à plusieurs pH, nous avons pu obtenir une assez bonne précision sur k_{II}.

Sur la figure n° 18, k_{II} est représenté en pointillés verts.

3) Conséquence de la répartition des complexes : détermination de la condensation

Considérons sur la figure n° 19 la zone de pH où seuls existent I et II : pour un même pH, $\beta \searrow$ quand $C_{Ni} \nearrow$. Il s'ensuit que II doit être moins condensé que I puisque la dilution favorise le système le moins condensé.

De même, dans la zone où II et III sont seuls en présence, $\gamma \searrow$ lorsque $C_{Ni} \nearrow$ (à pH constant). III est moins condensé que II.

L'ordre de condensation est donc décroissant lorsqu'on passe de I à III.

L'exploration des zones où coexistent seulement deux espèces facilite la recherche des formules de II et III.

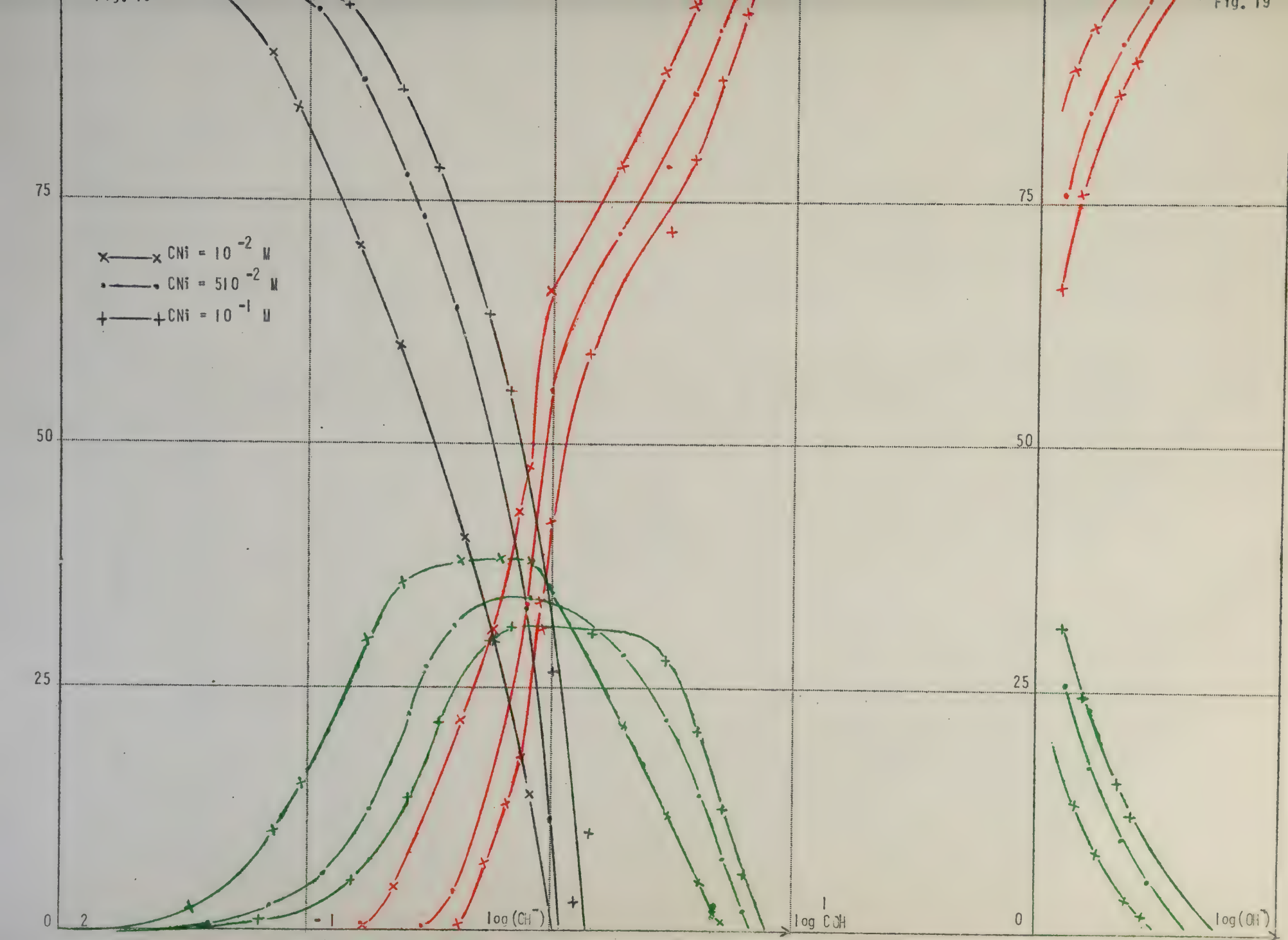


Fig. 19
75
50
25
0
CNi = 10 -2 M
CNi = 510 -2 M
CNi = 10 -1 M
2
- 1
log (CH⁻)
1
log COH
0
log (OH⁻)

4) Etude du système I $\rightleftarrows$ II

Elle est limitée à pH $<$ 13,2

La formation de II à partir de I, en rappelant que $I = Q_{4,4,6}$, peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\left[T_4\,Ni_4\,(OH)_6\right]^{++} + pOH + q\,T \rightleftarrows n\,II \qquad (1)$$

Soient : c la concentration initiale en nickel de $Q_{4,4,6}$ et β la fraction de II formée, (I) et (II) sont respectivement égaux à :

$$\frac{(1-\beta)\,c}{4} \qquad \text{et} \qquad \frac{\beta c}{n}$$

Si K_{II} est la constante d'équilibre du système, l'application de la loi d'action de masse se traduit par :

$$K_{II} = \frac{\left(\frac{\beta c}{n}\right)^n}{\frac{(1-\beta)c}{4}\,(OH^-)^p\,(T)^q}$$

$$\log K_{II} = \log \beta^n + n \log c - n \log n - \log (1-\beta) - \log c + \log 4 - p \log (OH^-) - q \log (T)$$

$$= \log \frac{\beta^n}{1-\beta} + (n-1) \log c - n \log n + \log 4 - p \log (OH^-) - q \log (T)$$

a) Détermination de n et p

Elle peut se faire en suivant les variations de β en fonction de log (OH^-) pour une valeur constante de (T). En effet, si nous dérivons l'équation précédente, il vient : en supprimant -d log $(n)^n$ et d log 4 qui sont nuls

$$(2) \quad \partial \log K_{II} = \partial \log \frac{\beta^n}{1-\beta} + (n-1)\,\partial \log c - p\,\partial \log (OH^-) - q\,\partial \log (T)$$

Le premier membre est nul ainsi que le dernier terme du second. Il s'ensuit qu'en considérant sur la figure n° 19 une valeur donnée de β l'écart Δ log (OH^-) entre les courbes relatives aux différentes concentrations c est fonction de n et p.

En effet, à β = constante, le premier facteur du deuxième membre est nul, et il reste :

$(n-1)\ \partial \log c = p\ \partial \log (OH^-)$ ou en passant aux accroissements finis :

$$\frac{\Delta \log (OH^-)}{\Delta \log c} = \frac{n-1}{p}$$

Nous avons trouvé les résultats suivants :

Tableau XX

β	$\Delta \log c$	$\Delta \log (OH^-)$	$\frac{n-1}{p}$
5%	$\log. \frac{5.10^{-2}}{10^{-2}} = 0,7$	0,34	0,49
	$\log. \frac{10^{-1}}{10^{-2}} = 1$	0,48	0,48
12,5%	0,7	0,33	0,47
	1	0,47	0,47

Considérons maintenant une courbe $\beta = f\left[\log (OH^-)\right]$ à c constant : le terme en log c est alors nul, d'où :

$$\partial \log \frac{\beta^n}{1-\beta} = p\ \partial \log (OH^-)$$

En utilisant les logarithmes népériens, il vient :

$$\partial \operatorname{Log} \frac{\beta^n}{1-\beta} = 2,3\ p\ \partial \log (OH^-)$$

$$n \frac{\partial \beta}{\beta} + \frac{\partial \beta}{1-\beta} = 2,3\ p\ \partial \log (OH^-) \quad \text{ou, enfin :}$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial \log (OH^-)} = \frac{2,3\ p}{\frac{n}{\beta} + \frac{1}{1-\beta}}$$

Le premier membre de cette équation représente la pente de la courbe $\beta = f\left[\log (OH^-)\right]$ considérée. En mesurant cette pente pour une valeur de β fixée, on obtient une deuxième relation entre n et p.

L'erreur serait minima pour $\beta = 50\%$, mais il n'atteint jamais cette valeur sans que III apparaisse.

Nous avons choisi $\beta = 0,25$, ce qui donne :

$$\frac{\partial \beta}{\partial \log (OH^-)} = \frac{6,9\ p}{12\ n+4}$$

La mesure est peu précise et nous prenons la moyenne obtenue pour deux concentrations :

$$c = 10^{-2}\ M \qquad \frac{\partial \beta}{\partial \log (OH^-)} \neq 0,53$$

$$c = 5\ 10^{-2} \qquad \frac{\partial \beta}{\partial \log (OH^-)} \neq 0,49 \quad \text{soit} \quad 0,51$$

La résolution des deux équations :

$$6,9\ p = 6,1\ n + 2,04 \quad \text{et} \quad n - 1 = 0,48\ p.$$

donne pour p et n les résultats suivants :

$$p = 2,05 \neq 2$$

$$n = 1,925 \neq 2$$

Le complexe II est donc bicondensé.

b) <u>détermination de q</u>

Elle découle de l'étude des variations de β en fonction de log(T), à pH et c constants.

Dans ces conditions, l'équation (2) se résume à :

$$\partial \log \frac{\beta^n}{1-\beta} = q\ \partial \log (T) \qquad \text{soit :}$$

$$(3) \qquad \frac{2\ \partial \log \beta - \partial \log \alpha}{\partial \log (T)} = q$$

car n = 2 et $\alpha + \beta = 1$, si seuls existent I et II dans la région envisagée.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé des mélanges contenant, SO_4Ni $5\ 10^{-2}$ M, de la triethanolamine à concentration variable de 0,5 M à 2,75 M et des quantités de soude telles que le pH soit constant et égal à 12,88. La force ionique est toujours assurée par NO_3Na.

Nous avons mesuré l'absorption k_i à 8650 Å et constaté qu'elle décroît en même temps que T.

Comme k_I est inférieur à $k_{II,III}$ cela signifie que la diminution de T favorise, au pH choisi, la formation de I aux dépens de II, sans qu'il y ait apparition de III.

La relation (3) est donc applicable.

Les variations de k_i à 8650 Å n'ayant pas une amplitude suffisante pour obtenir une bonne précision, nous avons choisi une autre longueur d'onde telle que le spectre de II soit plus différent de celui de I, par exemple 6600 A.

Dans ce cas, l'absorption k_i est égale à :

$$k_i = k_I \alpha + k_{II} \beta \quad \text{avec} \quad k_I = 4,64 \quad \text{et} \quad k_{II} = 24,1$$

$$k_i = k_I \alpha + k_{II} (1 - \alpha)$$

Le tableau XXI résume les résultats :

$(T)^x$	2,70	1,95	1,45	0,95	0,45
k_i	7,05	6,35	5,95	5,65	5,05
% α	87,6	91,2	93,3	94,8	98
log α	0,058	- 0,04	- 0,03	- 0,023	-0,009
% β	12,4	8,8	6,7	5,2	2
log β	- 0,91	- 1,05	- 1,17	- 1,28	-1,7
2 logβ -logα	- 1,75	- 2,07	- 2,32	- 2,55	-3,39
log (T)	0,43	0,29	0,16	- 0,02	-0,35

Si l'on porte 2 log β - log α en fonction de log (T), on trouve une droite de pente + 2, voir figure n° 20.

Le facteur q est donc égal à 2; en conséquence, la réaction de formation de II à partir de I est :

(x) Note : (T) est considéré comme égal à C_T - (T compl.), ce dernier terme est peu différent de C_{Ni}, soit 5.10^{-2} M.

$$\left[T_4Ni_4\,(OH)_6\right]^{++} + 2\,OH^- + 2\,T \rightleftarrows 2\,II.\quad II = \left[T_3\,Ni_2(OH)_4\right]^{\circ} = Q_{3,2,4}$$

c) Calcul de la constante K_{II} relative à cet équilibre

$$\log K_{II} = 2 \log \beta - \log \alpha + \log c - 2 \log 2 + \log 4 - 2 \log (OH^-) - 2 \log (T)$$

D'après le tableau précédent :

pH = 12,88	$\log (OH^-) = -1,12$	$\log c = -1,3$		
$(T) = 0,45$	$\log (T) = -0,35$	$2 \log \beta - \log \alpha = -3,39$	$\log K_{II} = -1,75$	
$(T) = 1,45$	$\log (T) = -0,16$	$2 \log \beta - \log \alpha = -2,32$	$\log K_{II} = -1,70$	

Pour vérifier la constance de K_{II} à d'autres concentrations en nickel, reprenons la figure n° 19 et choisissons les points correspondants à $\alpha = 0,90$, donc $\beta = 0,10$ et $2 \log \beta - \log \alpha = -1,95$. Ils correspondent respectivement :

$c = 10^{-1}$ $\log c = -1$ $\log (OH^-) = -0,94$ $(T) = 1,9$ $\log (T) = 0,28$

$$\log K_{II} = -1,63$$

$c = 10^{-2}$ $\log c = -2$ $\log (OH^-) = -1,42$ $(T) = 1,99$ $\log (T) = 0,30$

$$\log K_{II} = -1,71$$

K_{II} est donc peu différent de $2\ 10^{-2}$.

5) Etude du système $II \rightleftarrows III$

La zone de pH utile se situe au delà de $C_{OH} = 2,5$ M

L'équation régissant le système est de la forme :

$$II + r\,OH^- + s\,T \rightleftarrows m\,III$$

Par analogie avec le paragraphe précédent, si γ est la fraction de III formée, et K_{III} la constante d'équilibre, on a :

$$(3)\quad \log K_{III} = \log \frac{\gamma^m}{1-\gamma} + (m-1) \log c - m \log m + \log 2 - r \log (OH^-) - s \log (T)$$

Le complexe III étant moins condensé que II, la seule valeur possible pour m est 2.

a) Détermination de r

Elle est basée sur le même principe que ci-dessus : étude des

variations de γ en fonction de log (OH^-) à (T) = constante. Mais, une difficulté surgit : le milieu est suffisamment alcalin pour qu'une fonction alcool de la triethanolamine s'ionise suivant la réaction :

$$T + OH^- \rightleftharpoons T^- + H_2O \qquad \text{ou} \qquad T \rightleftharpoons T^- + H^+$$

Cela consomme à la fois des molécules de triethanolamine et de la soude, si bien, que pour une même concentration initiale en triethanolamine, (T) varie avec le pH.

La constante du deuxième équilibre a été mesurée par SCHAAL (34) par cryoscopie et trouvée égale à $0,7\ 10^{-14}$.

Elle va permettre de calculer quelles doivent être les concentrations de triethanolamine à ajouter pour avoir (T) réellement constant lorsque C_{OH} varie.

Soient : C_T = concentration initiale en triethanolamine

C_{OH} = " " soude

On a :

$$C_T = (T) + (T^-) + (T_{compl})$$

$$C_{OH} = (OH^-) + (T^-) + (OH^- \text{ compl.})$$

D'autre part,

$$\frac{(T^-)\ (H^+)}{(T)} = 0,7 \quad 10^{-14}$$

d'où

$$\frac{(T^-)}{(T)\ (OH^-)} = 0,7$$

et

$$0,7 = \frac{C_T - (T) - (T_{compl})}{(T)\left[C_{OH} - C_T + (T) + (T_{compl.}) - (OH^- \text{ compl.})\right]}$$

En résolvant par rapport à C_T

$$C_T = \frac{0,7(T)C_{OH} + 0,7(T)^2 + 0,7(T)(T_{compl}) - 0,7\ (T)\ (OH^- \text{ compl.}) + (T) + (T_{compl})}{1 + 0,7\ (T)}$$

Des calculs approchés ont montré que le complexe III renfermait 1 T et 4 OH^- par Ni^{++} et que, dans la zone étudiée, 80 à 90% du nickel était sous cette forme. Par conséquent, les termes (T compl.) et (OH^- compl) seront respectivement peu différents de :

0,045 et 0,18 pour $C_{Ni} = 5\ 10^{-2}$ M

0,009 et 0,036 pour $C_{Ni} = 10^{-2}$ M

0,09 et 0,36 pour $C_{Ni} = 10^{-1}$ M

Si (T) est fixé, C_T se déduit facilement pour chaque C_{OH}. Nous avons étudié plusieurs solutions (pour les 3 C_{Ni}) telles que $(T)^{OH}$ soit constamment égal à 1, alors que C_{OH} variait de 2,5 à 5 M. Pour des raisons de solubilité, il n'a pas été possible d'obtenir $(T) \neq 2$, comme dans l'étude du système I $\rightleftharpoons$ II. Avec (T) = 1, l'équation précédente se réduit à :

$$C_T = \frac{0,7\ C_{OH} + 1,65}{1,7} \quad \text{pour} \quad C_{Ni} = 5\ 10^{-2}\ M$$

$$C_T = \frac{0,7\ C_{OH} + 1,69}{1,7} \quad \text{pour} \quad C_{Ni} = 10^{-2}\ M$$

$$C_T = \frac{0,7\ C_{OH} + 1,60}{1,7} \quad \text{pour} \quad C_{Ni} = 10^{-1}\ M$$

Le tableau suivant XXII traduit la composition des solutions utilisées et les concentrations des constituants libres qui en résultent :

	$C_{Ni} = 5\ 10^{-2}$ M				$C_{Ni} = 10^{-2}$ M					$C_{Ni} = 10^{-1}$ M			
C_{OH}	2,5	3	4	5	2,5	3	4	4,5	5	2,5	3	4	4,5
C_T	2,01	2,21	2,62	2,04	2,02	2,23	2,64	2,85	3,05	1,98	2,19	2,6	2,81
(T^-)	0,96	1,16	1,57	1,99	1,01	1,22	1,63	1,84	2,04	0,88	1,09	1,5	1,71
(OH^-)	1,36	1,66	2,25	2,83	1,45	1,74	2,33	2,62	2,92	1,26	1,55	2,14	2,43
$\log(OH^-)$	0,134	0,22	0,35	0,45	0,16	0,24	0,37	0,42	0,465	0,10	0,19	0,33	0,385

Nous avons mesuré leur absorption k à 9150 Å pour calculer χ : les résultats sont reportés ci-dessous :

Tableau XXIII

C_{Ni}	$5\ 10^{-2}$ M				10^{-2} M				
k	10,09	10,62	11,05	11,3	10,85	11,15	11,45	11,54	11,6
% γ	75,2	84	9I	95,2	87,5	92,5	97,5	99	100
% β	24,8	16	9	4,8	12,5	7,5	2,5	1	0
$\log(OH^-)$	0,134	0,22	0,35	0,450	0,16	0,24	0,37	0,42	0,465

C_{Ni}	10^{-1} M			
k	9,54(x)	10,15	10,7	10,9
% γ	66,2	76,2	85,3	88,5
% β	30,8	23,8	14,7	11,5
$\log (OH^-)$	0,10	0,19	0,33	0,385

La figure n° 19 bis représente β et γ en fonction de $\log (OH^-)$

A l'aide de ces courbes, nous allons déterminer le coefficient de réaction r.

Pour γ = constante et (T) = constante, la dérivée logarithmique de l'équation (3) se réduit à :

$(m-1)\ \partial \log c = r\ \partial \log (OH^-)$ d'où $\frac{\Delta \log (OH^-)}{\Delta \log c} = \frac{1}{r}$

puisque m = 2

γ	$\Delta \log c$	$\Delta \log (OH^-)$	$\frac{1}{r}$
95%	0,7	0,16	0,23
	1	0,24	0,24
90%	0,7	0,16	0,23
	1	0,24	0,24

r est donc peu différent de 4.

(x) Pour cette solution, les trois complexes coexistent car α = 3%.

b) Calcul de s

Il découle des variations de γ en fonction de log (T) à (OH^-) et c constants.

D'après l'équation (3) et les valeurs trouvées pour m et r:

$$\frac{2\,\partial \log \gamma - \partial \log \beta}{\partial \log (T)} = s$$

Cette relation n'est valable que si, seuls, II et III existent dans la zone envisagée. Nous l'avons vérifié comme précédemment en étudiant l'absorption des solutions au point isobestique à 9150 Å . Elle croît en raison inverse de T , donc la diminution de T favorise la formation de III aux dépens de II sans que I n'apparaisse. Pour fabriquer les solutions, nous avons retrouvé une difficulté analogue à celle du paragraphe ci-dessus : assurer la constance de log (OH^-) lorsque C_T varie. Une formule symétrique de celle utilisée antérieurement facilite le calcul des concentrations de soude à ajouter pour que (OH^-) soit constant quelle que soit C_T. Dans le cas de $C_{Ni} = 5\ 10^{-2}$ M :

$$C_T = (T) + (T^-) + 0{,}045 \qquad 0{,}045 \neq (T_{compl.})$$

$$C_{OH} = (OH^-) + (T^-) + 0{,}18 \qquad 0{,}18 \neq (OH^-_{compl.})$$

$$0{,}7 = \frac{(T^-)}{(T)(OH^-)} = \frac{C_{OH} - (OH^-) - 0{,}18}{(OH^-)\left[C_T - C_{OH} + (OH^-) + 0{,}18 - 0{,}045\right]}$$

$$C_{OH} = \frac{0{,}7(OH^-)\left[C_T + (OH^-) + 0{,}135\right] + (OH^-) + 0{,}18}{1 + 0{,}7\,(OH^-)}$$

Nous avons choisi 3 M comme valeur constante de (OH^-) tandis que C_T variait de 0,5 à 2,40 M. Cela correspond aux solutions suivantes :

TABLEAU XXIV

C_T	C_{OH}	(T^-)	T	log(T)
2,40	4,60	1,42	0,93	- 0,03
2	4,32	1,14	0,81	- 0,10
1,50	3,98	0,80	0,65	- 0,19
1	3,65	0,47	0,48	- 0,32
0,5	3,31	0,13	0,32	- 0,495

De l'absorption de ces solutions mesurée à λ = 6600 Å pour avoir une meilleure précision, on déduit γ et β.

TABLEAU XXV

k_i	14,3	14,15	14,05	13,9	13,8
% γ	92,4	93,9	94,8	96,2	97,2
log γ	-0,034	-0,029	-0,023	-0,017	-0,012
% β	7,6	6,1	5,2	3,8	2,8
log β	-1,12	-1,215	-1,284	-1,42	-1,56
2 log γ-log β	1,05	1,16	1,24	1,386	1,536
log (T)	0,03	-0,09	-0,19	-0,32	-0,495

Si l'on porte 2 log γ - log β en fonction de log (T), on trouve une droite de pente - 1 : figure n° 21. Le facteur s est donc égal à -1. En conséquence, III se forme à partir de II, suivant l'équation :

$$\left[T_3Ni_2(OH)_4\right]^{\circ} + 4\ OH^- - T \rightleftharpoons 2\ III \qquad III = \left[T\ Ni(OH)_4\right]^{=} \text{ ou } Q_{1,1,4}$$

c) Calcul de la constante K_{III} relative à cet équilibre :

$$\log K_{III} = 2 \log \gamma - \log \beta + \log c - 2 \log 2 + \log 2 - 4 \log (OH^-) + \log(T)$$

En procédant comme pour K_{II}, on trouve pour K_{III}, une valeur voisine de 4.10^{-3}.

IV - Vérification par méthodes complémentaires

1) Cryoscopie

Comme dans le cas des complexes du cuivre, nous avons suivi au cours de titrages d'un mélange de triéthanolamine et de potasse par du nitrate de nickel, la variation de l'abaissement cryoscopique moléculaire moyen. Cette variation $\frac{\Delta\theta_o - \Delta\theta}{C_{Ni}}$ est égale au produit de l'abaissement moléculaire normal = 17,5 par la variation du nombre de particules en solution au cours de la réaction étudiée. La triethanolamine et la potasse étant en excès, tout le nickel ajouté peut être considéré comme complexé ; il n'intervient donc pas dans la variation du nombre de particules.

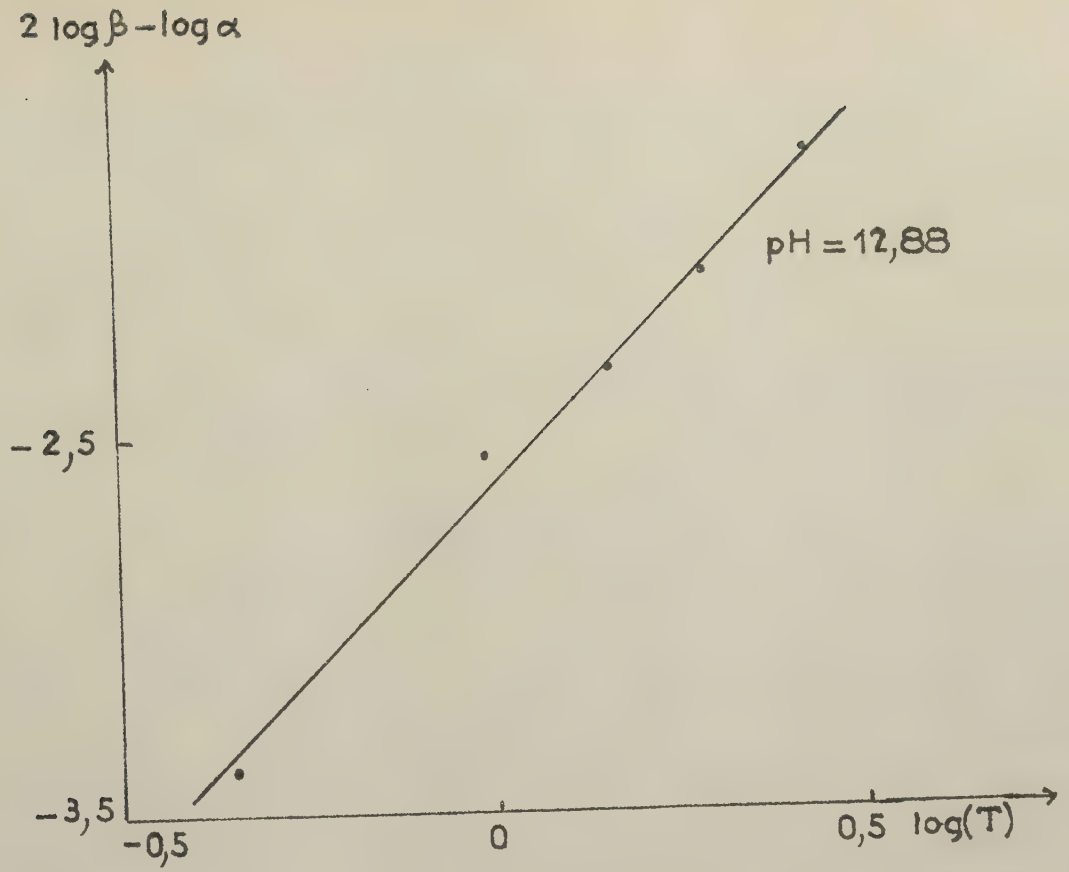

2 log β − log α
pH = 12,88
−2,5
−3,5
−0,5
0
0,5 log(T)

Fig. 20

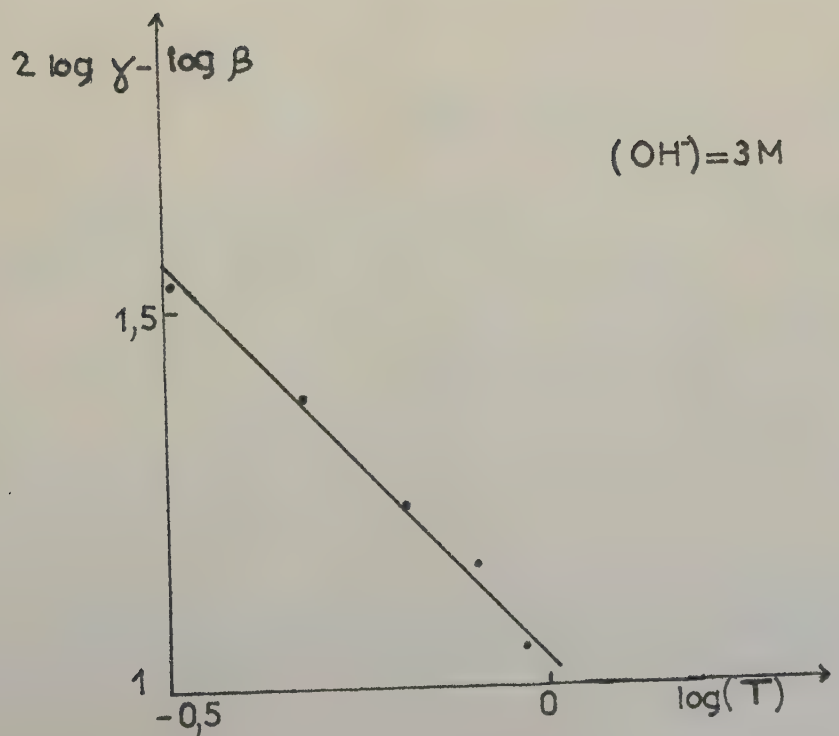

2 log γ − log β
(OH⁻) = 3 M
1,5
1
−0,5
0
log(T)

Fig 21

Le mélange étudié était ainsi constitué :

(T) = 0,4 M soit 0,04 dans 100 g.

(KOH) = 0,4 M " " " "

auquel était ajouté $(NO_3)_2$ Ni.

Soit t_{Ni} la concentration en nickel rapportée à 100 g. ; le titrage conduit aux résultats suivants :

TABLEAU XXVI

t_{Ni}	0	0,002	0,006	0,01	0,015	0,02	0,0266
$\frac{(Ni^{++})}{(T)} = \frac{(Ni^{++})}{(OH^-)}$	0	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2,66}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{1,5}$
$\Delta\theta$	-1,40	-1,29	-1,18	-0,93	-0,78	-0,62	-0,35
$\frac{\Delta\theta_o - \Delta\theta}{t_{Ni}}$		55	55	47	41	39	39,5

$\frac{\Delta\theta_o - \Delta\theta}{t_{Ni}}$ n'est pas constant, ce qui prouve l'existence de plusieurs complexes. Il correspond à $\frac{39}{17,5} \neq 2,25$ fois l'abaissement normal, lorsque la concentration de T et KOH est $\leq$ 2 fois celle du nickel. Cela traduit la formation du complexe tétra-condensé. En effet, dans la réaction :

$4\ T + 4\ Ni^{++} + 6\ OH^- \rightleftharpoons \left[T_4Ni_4(OH)_6\right]^{++}$, à chaque addition de 1 Ni^{++}, il disparaît $\frac{10-1}{4} = \frac{9}{4}$ soit 2,25 particules dans la solution.

Lorsque (T) et (OH^-) sont $> 2_o(Ni^{++})$, le complexe tétra-condensé fait place au bicondensé $\left[T_3Ni_2(OH)_4\right]$ et au monocondensé $\left[T\ Ni(OH)_4\right]^=$

Les équations de formation étant respectivement :

$$3\ T + 2\ Ni^{++} + 4\ OH^- \rightleftharpoons \left[T_3\ Ni_2\ (OH)_4\right]^o$$

$$T + Ni^{++} + 4\ OH^- \rightleftharpoons \left[T\ Ni(OH)_4\right]^=$$

la variation du nombre de particules devient $\frac{7-1}{2} = 3$ ou $\frac{5-1}{1} = 4$, soit pour $\frac{\Delta\theta_o - \Delta\theta}{t_{Ni}}$ 52 et 70.

Expérimentalement, nous trouvons un maximum égal à 55, ce qui pourrait indiquer la formation presqu'exclusive du complexe bicondensé. Il est plus probable que nous ayons affaire à un mélange des 3 espèces.

A titre indicatif, nous avons comparé avec les résultats obtenus par spectrophotométrie, bien que C_T soit égal à 2 M au lieu de 0,4 M.

Pour $C_{Ni} = 10^{-1}$ (soit $t_{Ni} = 0,01$) et $C_{OH} = 0,4$ ($\log (OH^-) = -0,27$)

nous avons trouvé la répartition suivante :

$\alpha = 0,635 \qquad \beta = 0,293 \qquad \gamma = 0,072$

ce qui devrait produire une variation de l'abaissement moléculaire égale à :

$$17.50 \times (2,25 \times 0,635 + 3 \times 0,293 + 4 \times 0,072) \simeq 45$$

La variation de l'abaissement expérimentale est 47.

De même pour $C_{Ni} = 10^{-2}$ M, les valeurs calculées et expérimentales sont très voisines.

2) Méthode des variations continues appliquée à la spectrophotométrie.

Les constituants, en solution équimoléculaire 0,04 M, sont ici le complexe tétracondensé et la soude, avec un excès constant de triethanolamine : $C_T = 0,32$, soit $\frac{C_T}{C_{Ni}} = 2$, pour maintenir le premier en solution.

La densité optique des différents mélanges, mesurée à 4250 Å et 7100 Å présente un maximum pour la répartition : 33% de complexe• 66% de soude voir figure n° 22. Le rapport

$$\frac{Q_{4,4,6}}{OH^-}$$

dans le nouveau complexe est donc égal à $\frac{1}{2}$, ce qui correspond à la formation du complexe bicondensé, (l'excès de triethanolamine présent, qui n'absorbe pas la lumière, étant suffisant pour fournir les 2 T supplémentaires).

$$\left[T_4 Ni_4 (OH)_6\right]^{++} + 2\,OH^- + 2\,T \rightleftarrows 2 \left[T_3 Ni_2 (OH)_4\right]^{\circ}$$

En définitive, l'étude des complexes en milieu alcalin nous a permis de mettre en évidence, outre $Q_{4,4,6}$ deux nouveaux composés :

$\left[T_3 Ni_2 (OH)_4\right]^{\circ}$ et $\left[T Ni (OH)_4\right]^{-}$

F) ETUDE DES CRISTAUX

Nous avons cherché à faire cristalliser les différentes espèces découvertes en solution. Les complexes du nickel sont beaucoup plus insolubles que leurs homologues du cuivre.

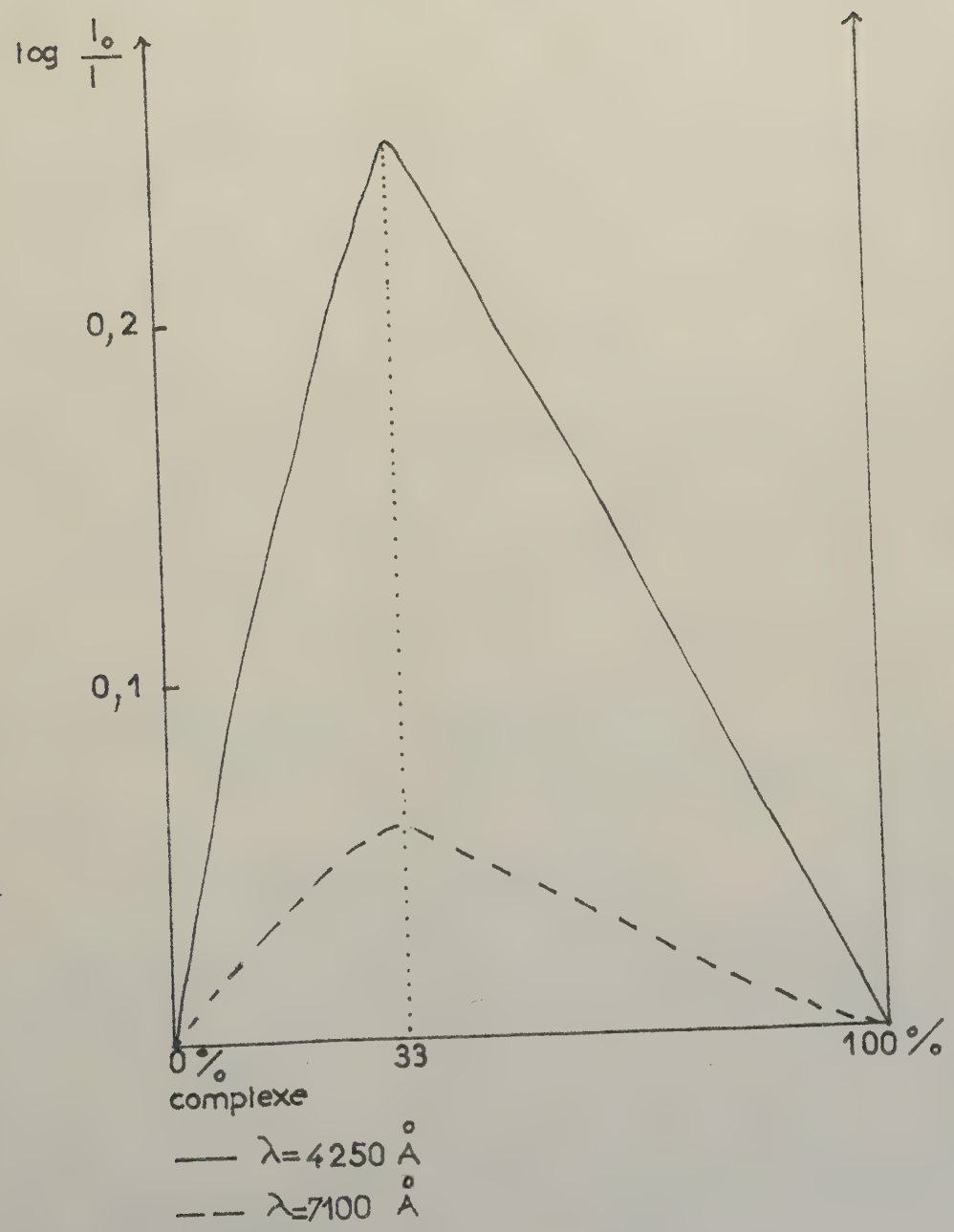


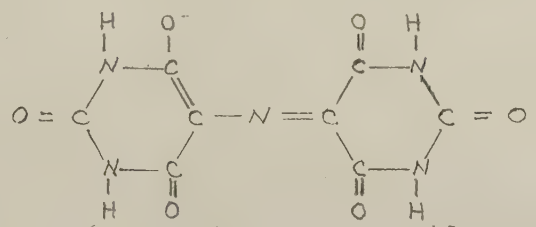
Fig. 22

Ainsi, la triethanolamine ajoutée à une solution concentrée de chlorure ou sulfate de nickel produit immédiatement un précipité bleu clair.

Les constituants des complexes, autres que le nickel étant les mêmes que ceux liés au cuivre, nous indiquons seulement le mode de dosage du cation.

I) Dosage du nickel

Il est encore basé sur les propriétés complexantes du complexon III. L'indicateur convenable est la murexide : sel d'ammonium de l'acide purpurique :



que l'on broie en poudre fine avec du chlorure de sodium dans la proportion de 1/100. En milieu fortement ammoniacal, pH ≠ 11, il donne avec le nickel un complexe jaune. Le dosage s'effectue directement : à un poids connu de cristaux dissous dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque en excès, puis une pincée d'indicateur et on fait couler le complexon III jusqu'à obtenir le virage du jaune au bleu-violet. Cette dernière teinte est dûe à la couleur propre de la murexide à pH = 11.

1 ml. de complexon 0,1 M correspond à 5,87 mg. de Ni.

II) Etude des chlorures complexes de nickel

Solutions utilisées : Cl_2 Ni,$6H_2O$ 3,33 M, T pure, NaOH concentrée.

1) Variations du rapport T/Ni

Lorsque T/Ni varie de 2 à 10, le précipité se forme immédiatement; il est bleu clair et se redissout facilement dans l'eau. Après recristallisation, lavage à l'alcool et séchage sur P_2O_5, il se forme de gros cristaux bleus. Les analyses sont résumées ci-dessous :

Eléments	Cl^-	Ni^{++}	T	H^+
%	16,8	13,7	70	7,2
nb. ions ou mol. /100 g.	0,473	0,235	0,47	7,2

Le complexe renferme par Ni^{++} : 2 Cl^-, 2 T et 30 H^+, ceux-ci représentant exactement les 2 molécules de triethanolamine. Il a donc pour formule :

$\left[T_2Ni\right] Cl_2$ résultat confirmé par un dosage d'alcalinité. Cet ion complexe, déjà décrit par certains auteurs (6-28-29-9) n'existe dans nos solutions qu'en faibles proportions.

2) Variations du pH

L'addition de soude fait apparaître une nouvelle espèce de cristaux.

a) Tant que $\frac{OH^-}{Ni^{++}}$ reste $\leq$ 1, la solution bleu-vert laisse déposer en s'évaporant un mélange de cristaux verts et bleus difficilement séparables.

b) Lorsque la proportion de soude atteint 2 (pour un rapport $\frac{T}{Ni^{++}}$ variant de 2 à 4) la solution est verte ; après évaporation sous vide, il apparaît de fins cristaux verts brillants, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Après recristallisation dans ce dernier solvant, nous avons obtenu les analyses suivantes :

Eléments	Cl^-	Ni^{++}	T	H^+
%	6,5	20,5	55	7,15
nb. ions ou mol. pour 100 g.	0,18	0,35	0,37	7,15

Soit $\frac{Cl^-}{Ni^{++}} = \frac{1}{2}$ $\frac{T}{Ni^{++}} = 1$ et 39 H^+ par mol.

Une représentation possible est :

$$\left[(T_2Ni_2\ (OH)_3)\ Cl\right]_n$$

Le décompte des H^+ se répartissant ainsi : 30 pour les 2 T

3 pour les OH^- et les 6 derniers correspondant à 3 mol. d'eau d'hydratation.

Si n = 2, nous retrouvons l'ion tétracondensé:

$\left[T_4Ni_4(OH)_6\right]^{++}$ des courbes de titrage en solution. Dans ce cas, le complexe cristallisé serait :

$[T_4Ni_4(OH)_6]$ Cl_2, 6 H_2O dont l'hydratation serait analogue à celle du chlorure simple Cl_2Ni, $6H_2O$.

c) Lorsque OH^-/Ni^{++} est > 2, la solution vire au jaune et devient visqueuse : aucun cristal ne se forme.

III - Etude des sulfates complexes de nickel

1° - Solutions sans soude

Lorsque SO_4Ni, 7 H_2O, en solution 2 M, est ajouté à de la triethanolamine pure (l'excès de T variant de 2 à 4), il se forme presqu'instantanément de fines aiguilles bleu-clair; lavées à l'alcool, séchées sur P_2O_5, elles se révèlent avoir pour formule $[T_2Ni]$ SO_4 ainsi qu'en témoignent les analyses ci-dessous :

Eléments	$SO_4^=$	Ni^{++}	T	H^+
%	20,7	12,9	66,8	7,1
nb. de mol. ou ions/ 100 g.	0,213	0,22	0,447	7,1

L'excès d'ions H^+ peut indiquer une légère hydratation, mais nous ne retrouvons pas les 5 H_2O signalés par TETTAMANZI et CARLI (7).

2° - Solutions alcalines

Sous l'influence d'une addition de soude telle que OH^-/Ni^{++} soit ≠ 2,5, la solution devient jaune-vert et reste limpide.

Après évaporation poussée sous vide, apparaissent quelques cristaux d'un bleu intense, très bien cristallisés. Après lavage à l'alcool et séchage, voici leur composition :

Eléments	$SO_4^=$	Ni^{++}	T	H^+
%	0	14,35	74,00	7,4
nb. ions ou mol. /100 g.	0	0,244	0,495	7,4

Le composé obtenu ne renferme pas de sulfate : ce peut être un hydroxyde complexe à 2 T par Ni, tel que :

$[T_2Ni(OH)_2]^\circ$ bien que le pourcentage de H^+ soit légèrement trop faible. En solution, nous avions trouvé un composé neutre renfermant le groupement $Ni-(OH)_2$ bicondensé, mais le rapport $\frac{T}{Ni^{++}}$ n'était que de 1,5 au lieu de 2.

IV - Etude des hydroxydes complexes

Comme dans le cas du cuivre, nous avons dissous une solution de $Ni(OH)_2$ fraichement préparée dans de la triethanolamine (opération difficile, d'un mauvais rendement) puis l'avons évaporée sous vide. Au bout de quelques mois, quelques cristaux bleus se sont séparés; ils sont ainsi constitués :

Eléments	Ni^{++}	T	H^+
%	13,75	75,7	7,18
nb. ions ou mol.g/100g	0,235	0,506	7,18

Il s'agit probablement du même composé que ci-dessus, un peu moins pur. De toutes façons, nous n'avons pu obtenir $Q_{3,2,4}$. En résumé, la cristallisation des complexes de nickel permet de confirmer l'existence de l'ion $[T_4Ni_4(OH)_6]^{++}$, de retrouver $[T_2Ni]^{++}$ que nous n'avions décelé qu'en faibles quantités, enfin, de découvrir un hydroxyde $[T_2Ni(OH)_2]^\circ$

G) CONCLUSION

Les résultats combinés de l'étude en solution et à l'état solide laissent prévoir l'existence de sept complexes de la triethanolamine avec les sels de nickel. Leur formation successive est représentée ci-dessous :

$$TH^+ + Ni^{++} \xrightarrow{+OH^-} [TNi]^{++} \xrightarrow{+OH^-} [T_2Ni_2(OH)_2]^{++} \xrightarrow{+OH^-} [T_4Ni_4(OH)_6]^{++} \xrightarrow{+OH^-} [T_3Ni_2(OH)_4]^\circ \xrightarrow{+OH^-} [TNi(OH)_4]^=$$

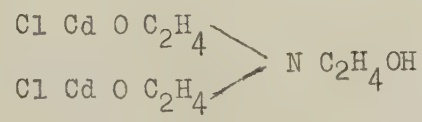
$$[TNi]^{++} \xrightarrow{+T} [T_2Ni]^{++}$$

$$[T_3Ni_2(OH)_4]^\circ \xrightarrow{+T} [T_2Ni(OH)_2]^\circ$$

COMPOSES DU CADMIUM

A) BIBLIOGRAPHIE

Poursuivant son étude des complexes cristallisés de la triethanolamine, l'école italienne s'est également intéressée aux sels de cadmium. TETTAMANZI et CARLI (28) isolent un produit d'addition $SO_4Cd, 2T$ et GARELLI (35) un composé d'alcoolyse où 2 H^+ des fonctions alcool de T sont substitués :



La seule méthode utilisée en solution est la polarographie, mais les divers travaux aboutissent à des conclusions souvent différentes, parfois contradictoires.

JESSOP (17), outre la détermination des potentiels de 1/2 vague dans divers milieux, détermine la solubilité du cadmium en milieu alcalin, en présence de T.

KORSCHUNOV (36) explique la variation de E 1/2 en fonction du pH par la formation d'un seul complexe : $[T_3\ Cd]$ dont il calcule la constante de dissociation.

SUBRAHMANYA(31-37) dans une étude très systématique du système Cd^{++} - T, constate : une irréversibilité des courbes moins fréquente et moins accentuée que dans le cas des cations précédents, leur dédoublement pour des pH compris entre 7 et 10 et l'intervention éventuelle des ions OH^- et $CO_3^=$ dans les chélates formés. Suivant les milieux étudiés (SO_4K_2, NH_4OH, CO_3Na_2, NaOH), il suggère l'existence de quatre espèces :

$$[T_2Cd] \quad [T\ Cd(NH_3)_y] \quad [T\ Cd(CO_3)_x] \quad [T\ Cd(OH)_4]$$

Par contre, récemment MIGAL et PUSHNYAK (38) parviennent à la conclusion que les groupements alcooliques de la triethanolamine sont sans influence sur la composition et la stabilité des complexes du cadmium ; ceux-ci ont pour formule, selon ces auteurs :

$$[T\ Cd] \quad [T_2Cd] \quad [T_3Cd]$$

leurs constantes de dissociation sont calculées.

Nous avons repris l'étude des sels de cadmium par polarographie, mais nous avons, ensuite, cherché à vérifier nos résultats à l'aide

de mesures potentiométriques, conductimétriques et cryoscopiques, en envisageant, de plus, une condensation possible des complexes trouvés.

B) OBSERVATIONS PRELIMINAIRES

L'alcalinisation par de la soude d'un mélange de perchlorates de triethanolammonium et de cadmium conduit rapidement à une précipitation importante, dûe probablement à la formation d'hydroxyde de cadmium. Ce phénomène (qui ne disparaît que lorsque le rapport $\frac{(TH^+)}{(Cd^{++})}$ atteint des proportions très grandes, de l'ordre de 100) traduit la faible stabilité des complexes en milieu peu alcalin; par contre, si l'alcalinisation est poussée plus loin, le précipité se redissout, indiquant la formation de composés plus stables. L'instabilité des premiers rend impossible l'application de méthodes ne mettant pas en jeu un important excès de complexant par rapport à l'ion métallique; en particulier nous n'avons pu utiliser la "surface potentiométrique".

La polarographie nécessite, au contraire, cet excès de réactif; d'autre part, l'ion Cd^{++} est facilement réductible à l'électrode à goutte de mercure; son emploi était donc justifié.

Mais nous avons mené parallèlement deux études polarographiques :

- l'une à concentration faible en cadmium avec un excès suffisant d'aminoalcool pour empêcher la précipitation;
- l'autre, à plus forte concentration en sel métallique, où T quoiqu'en excès, était impuissant à maintenir tout le cadmium en solution et permettait ainsi des mesures de solubilité.

C) ETUDE POLAROGRAPHIQUE

I - Généralités

1) Equation de réduction :

Soit un complexe tel que :

$$m\,x\,T + m_y\,OH^- + m\,Cd^{++} \rightleftharpoons \left[\overline{T}_x\,Cd(OH)_y^-\right]\,m$$

et soit K sa constante de formation.

$$K = \frac{\left[\overline{T}_x\,Cd(OH)_y^-\right]^m}{(T)^{mx}\,(Cd^{++})^m\,(OH^-)^{my}}$$

Sa courbe de réduction polarographique est caractérisée par un potentiel de 1/2 vague : E 1/2.

Si les constituants sont en excès suffisant pour que la quasi totalité des ions Cd^{++} soit à l'état de complexes, on démontre que : [SOUCHAY (24)]

$$E\ 1/2 = E_o - \frac{RT}{nF} \text{Log } K - \frac{RT}{nF} mx \text{ Log } (T) - \frac{RT}{nF} my \text{ Log } (OH^-)$$

E_o est le potentiel de 1/2 vague de l'ion simple Cd^{++} dans le même milieu et n = 2 (nombre d'électrons mis en jeu dans la réduction).

Si l'on mesure le déplacement de E 1/2, par exemple, en fonction du pH, les autres facteurs étant maintenus constants, la droite E 1/2 = f(pH) aura une pente proportionnelle au coefficient y. En effet

$$\frac{\partial E\ 1/2}{\partial \log(OH^-)} = \frac{\partial E\ 1/2}{\partial\ pH} = - \frac{0,058}{2} my$$

De même pour l'autre coefficient :

$$\frac{\partial E\ 1/2}{\partial \log (T)} = - \frac{0,058}{2} mx$$

Il suffit donc, pour une concentration donnée en cadmium, de faire varier successivement chaque constituant (mais en le maintenant toujours en excès par rapport à (Cd^{++})), en conservant les autres constants et de mesurer les potentiels de demi-vague correspondants. Les courbes E 1/2 = f(pH) et E 1/2 = f [log(T)] se composeront d'autant de tronçons de droites qu'il existe de valeurs pour y et x.

En combinant les deux séries de résultats, on peut ainsi déterminer les formules des complexes présents en solution.

2) Réversibilité des courbes

La théorie décrite ne s'applique qu'à des équilibres réversibles. Pour contrôler la réversibilité de nos polarogrammes, nous les avons comparés aux courbes du sel simple, dans un milieu à même force ionique.

Lorsque (T) et pH deviennent très élevés, les courbes s'inclinent; nous avons toléré pour la valeur E 3/4 - E 1/4 un écart d'environ 10% par rapport au sel simple.

3) Appareillage - Conditions expérimentales

Nous avons utilisé un polarographe Radiomèter PO_3. Un siphon à nitrate de sodium relie la solution à l'électrode à calomel.

Dans tous nos essais, le perchlorate de cadmium a pour concentration $5\ 10^{-4}$ M, celle de la triethanolamine varie de 10^{-2} M à $4\ 10^{-1}$ M, le pH de 7 à 13,8 et la force ionique maintenue égale à 1 est assurée par du perchlorate de sodium.

II) Variation du pH

Pour couvrir la large zone de pH définie ci-dessus, nous avons utilisé successivement :

1) les tampons $\frac{TH^+}{T}$

Ils sont constitués par du perchlorate de triethanolammonium ClO_4TH partiellement neutralisé par de la soude. Les rapports $\left(\frac{TH^+}{T}\right)$ variant de 40 à $\frac{1}{66,6}$ imposent un pH compris entre 7 et 9,8 .

2) la triethanolamine seule

Suivant sa concentration, le pH est compris entre 9,5 et 10,3 .

3) des mélanges triethanolamine + soude

(OH^-) ajouté varie de $5\ 10^{-3}$ M à $6,3\ 10^{-1}$ M, le pH correspondant de 11 à 13,8.

Chaque tampon ou mélange est ajouté en quantités variables de telle sorte que la concentration en (T) soit respectivement égale, à chaque pH, à : 10^{-2}, $2\ 10^{-2}$, $5\ 10^{-2}$, 10^{-1}, $2\ 10^{-1}$ et $4\ 10^{-1}$ M.

Remarque : La triethanolamine est en tel excès que la fraction complexée est négligeable devantcelle restant en solution, et l'on peut confondre (T) avec C_T ajoutée.

III - Résultats

Le tableau XVII résume les expériences réalisées avec $C_T = 2\ 10^{-1}$M

pH	7,15	7,30	8,16	8,71	8,98	9,22	9,72	10,16	10,4	10,6	10,90	11,10	11,30	11,8
1/2 olts)	0,650	0,655	0,655	0,650	0,655	0,640	0,655	0,655	0,655	0,660	0,675	0,685	0,695	0,72

pH	11,98	12,19	12,55	12,74	12,97	13,28	13,59	13,79
- E1/2	0,740	0,760	0,790	0,805	0,820	0,850	0,875	0,900

Remarque :

L'ion Cd^{++} se réduisant directement à Cd°, les polarogrammes, sont en général, constitués d'une seule vague. Or, dans une série d'essais complémentaires effectués dans des conditions expérimentales légèrement différentes, nous avons constaté l'existence de deux vagues : la première moins haute que prévue mais correspondant au potentiel attendu, la deuxième irréversible et reportée vers les potentiels négatifs. Nous avons alors recommencé l'expérience en modifiant la hauteur du réservoir de mercure et superposé les polarogrammes obtenus : plus le débit est rapide, plus la vague tend à se dédoubler : voir fig. 23.

Pour l'expliquer, on se rappellera que le complexe X est en équilibre plus ou moins mobile avec ses constituants :

$$X \rightleftharpoons a\ Cd^{++} + b\ T + c\ OH^-$$

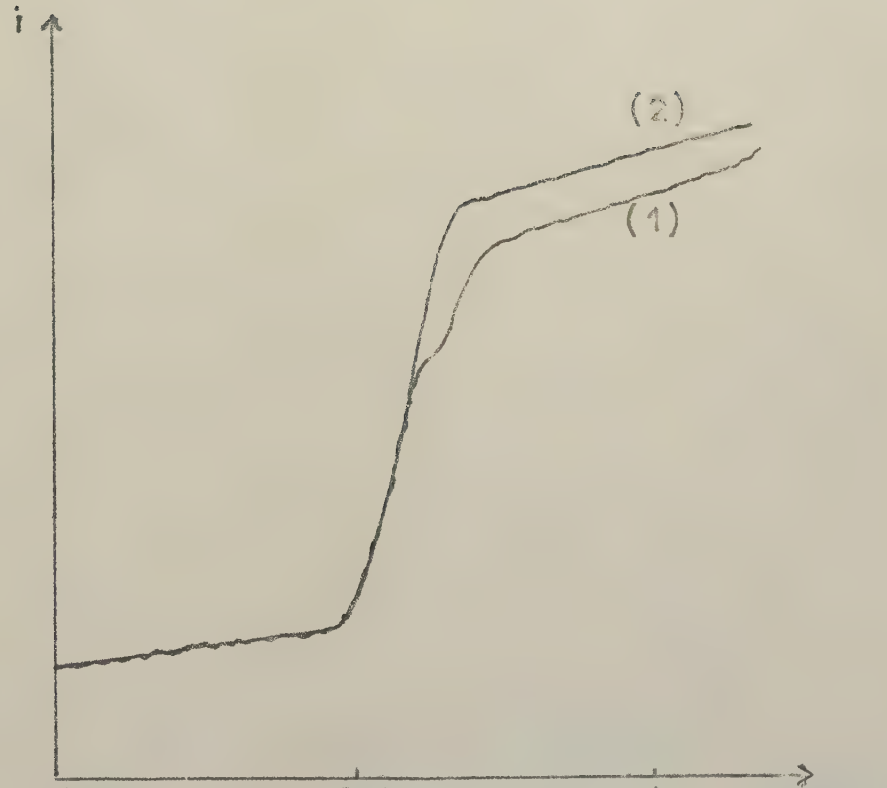
Le potentiel mesuré est celui dû aux ions Cd^{++} simples réellement présents, mais la hauteur du palier représente le cadmium total présent (simple et complexé) car Cd^{++} se reforme à la cathode au fur et à mesure de son dépôt, par déplacement de l'équilibre dans le sens $\longrightarrow$. Cependant, si la vitesse dans le sens $\longrightarrow$ n'est pas suffisante, la libération de Cd^{++} ne sera pas totale pendant la vie d'une goutte et le palier n'atteindra pas sa hauteur maxima; il sera suivi, éventuellement, d'un second palier représentant la réduction de X lui-même, c'est-à-dire la fraction qui n'a pas eu le temps de se dissocier, Lorsque la période desgouttes augmente. X aura davantage le temps de se dissocier, et la première vague augmentera aux dépens de la seconde.

SUBRAHMANYA (37) a également signalé un dédoublement des vagues de réduction du cadmium, mais il l'impute à l'instabilité du complexe : en effet, s'il attribue la première vague à l'ion aquocadmium et la seconde au complexe, il pense que celle-ci croît, en fonction du pH, aux dépens de la première, jusqu'à la supplanter totalement dans la zone où le complexe est stable.

1) Déplacements de E 1/2 en fonction du pH à (T)=constante

La figure 24 représente l'ensemble des courbes E 1/2 = f(pH) pour chacune des concentrations de triethanolamine. Elle se compose de plusieurs tronçons de droites parallèles entre elles.

De pH = 7 à pH voisin de 10, E 1/2 est indépendant du pH, quelle que soit (T).

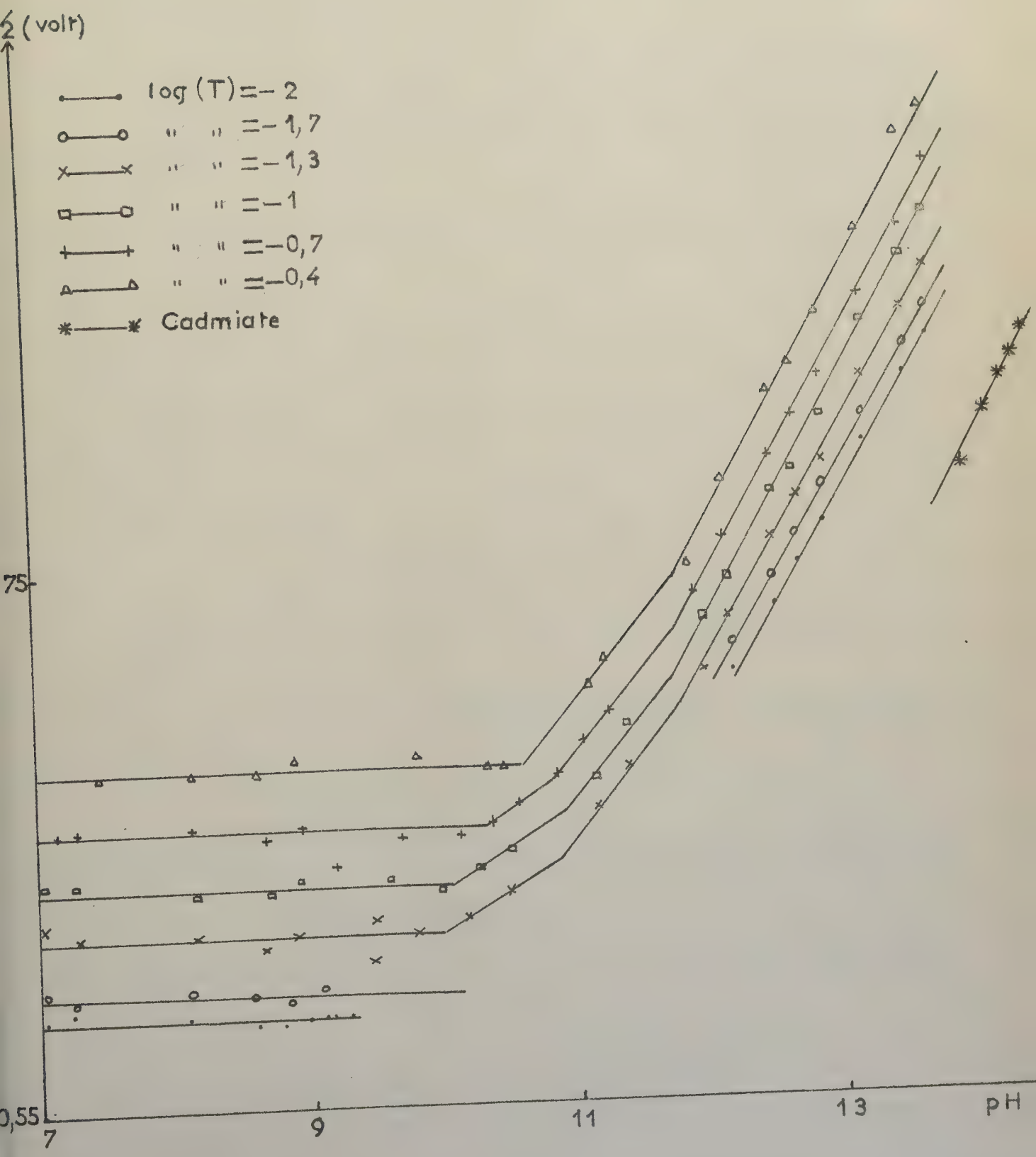


Courbes Polarographiques : $(Cd^{++}) = 5.10^{-4}$
$(PO_4^{3-}) = 10^{-1}$
pH = 13,32

(1) hauteur du réservoir : 55 cm

(2) " " " 21 cm

Fig. 23


½ (volt)
log (T) = – 2
" " = – 1,7
" " = – 1,3
" " = – 1
" " = – 0,7
" " = – 0,4
Cadmiate
0,75
0,55
7
9
11
13
pH

Le (ou les) complexe formé dans cette zone ne renferme donc pas d'OH^- dans sa formule.

De pH ~ 10 à pH ~ 10,8, le phénomène est différent suivant l'excès de complexant. Pour $T \leq 5.10^{-2}$ M, il y a précipitation. Au-dessus, la variation de $E_{1/2}$ avec le pH est voisine de 30 mv, ce qui suggérerait la présence d'un complexe renfermant 1 OH^- par Cd^{++}. Sa zone de stabilité est étroite et décroît quand C_T augmente. De ce fait, son existence est incertaine.

A pH compris entre 10,8 et 11,8, pour toute concentration en triethanolamine supérieure à 2.10^{-2} M, la pente des droites est voisine de 58 mV par unité pH.

$$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial pH} = -\frac{0,058}{2} \text{ my} = -0,058 \qquad \text{d'où my} = 2.$$

Il y a 2 OH^- par Cd^{++} dans le complexe stable dans cette zone.

Enfin, de pH = 11,8 à 13,8, $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial pH}$ atteint 86 mV, quel que soit C_T.

Les complexes les plus alcalins contiennent 3 OH^- par Cd^{++}.

2) Déplacements de $E_{1/2}$ en fonction de log(T) à pH constant

A partir des points expérimentaux de la fig. 24, nous avons tracé les courbes $E_{1/2} = f\,[\log(T)]$ pour différents pH. Elles sont groupées sur la figure 25, et nous pouvons en tirer les remarques suivantes :

- De pH = 7 à 9,5, les points se répartissent sur deux droites de pente respective 29 et 58 mV, le facteur mx peut donc prendre les valeurs 1 et 2.

- de pH 10 à 12 inclus, une seule droite de pente 58 mV.

- Enfin de pH 12 à 13,5, nous obtenons à nouveau les deux droites indiquant la présence de 1 ou 2 molécules de triethanolamine par ion Cd^{++}.

3) Formules des complexes

En combinant les deux séries de résultats, nous aboutissons aux six complexes suivants :

$\left[T\,Cd\right]_m^{++}$ $\qquad$ $\left[T_2\,Cd\right]_m^{++}$

$\left[T_2Cd(OH)\right]_m^{+}$ $\qquad$ $\left[T_2\,Cd\,(OH)_2\right]_m^{o}$

$\left[T\,Cd(OH)_3\right]_m^{-}$ $\qquad$ $\left[T_2\,Cd\,(OH)_3\right]_m^{-}$

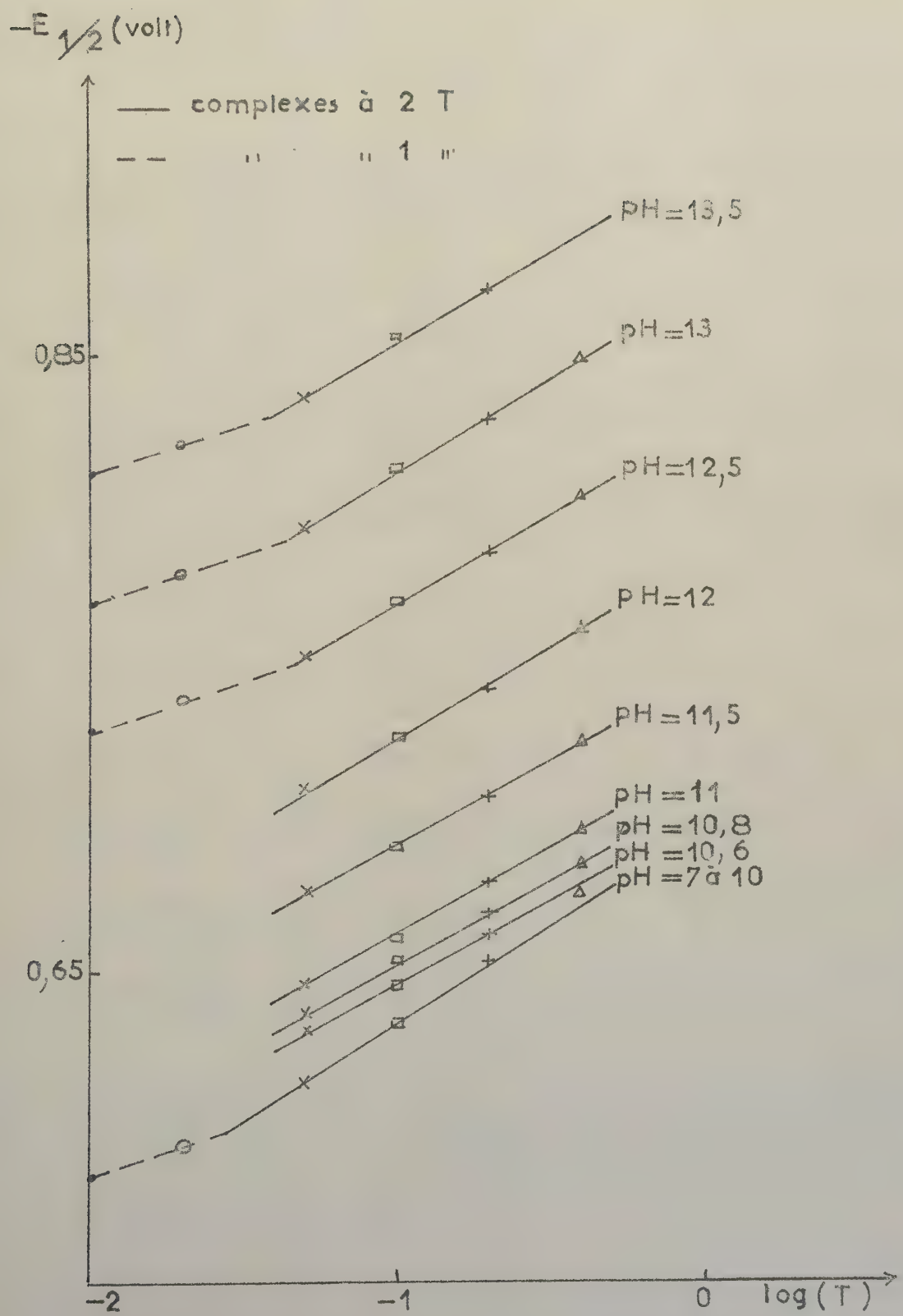

$-E_{1/2}$ (volt)
complexes à 2 T
" " 1 "
pH = 13,5
pH = 13
pH = 12,5
pH = 12
pH = 11,5
pH = 11
pH = 10,8
pH = 10, 6
pH = 7 à 10
0,85
0,65
−2
−1
0
log (T)

Fig. 25

4) Calcul des constantes

Reprenons l'équation générale :

$$E_{1/2} = E_o - \frac{0,058}{2} \log K - \frac{0,058}{2} my \log (OH^-) - 0,058\ mx \log(T)$$

Pour calculer log K, il suffit d'extrapoler les différents potentiels reportés, par exemple, en fonction du pH, jusqu'à pH = 14 (ou log $(OH^-) = 0$), puis de transcrire ces $E_{1/2}$ extrapolés, en fonction, cette fois, de log(T) et d'extrapoler à nouveau jusqu'à log(T)=0.

Dans ces conditions :

$$E_{1/2} = E_o - \frac{0,058}{2} \log K$$

Toutes ces opérations sont transcrites sur la figure 26. Naturellement, on peut inverser les extrapolations, les résultats doivent évidemment être identiques.

Sachant que E_o potentiel de 1/2 vague de l'ion Cd^{++} simple est égal à - 0,580 v en milieu ClO_4Na 1 M, nous en avons déduit les différentes constantes.

$[T\ Cd]^{++}_m$ $E_{1/2} = -0,648$ v $\log K_1 = 2,34$ $\frac{1}{K_1} \# 5\ 10^{-3}$

$[T_2Cd]^{++}_m$ $E_{1/2} = -0,698$ v $\log K_2 = 4,06$ $\frac{1}{K_2} \# 9\ 10^{-5}$

$[T_2Cd(OH)]^{+}_m$ $E_{1/2} = -0,809$v $\log K_3 = 7,9$ $\frac{1}{K_3} \# 10^{-8}$

$[T_2Cd(OH)_2]^{o}_m$ $E_{1/2} = -0,897$v $\log K_4 = 10,9$ $\frac{1}{K_4} \# 10^{-11}$

$[T\ Cd(OH)_3]^{-}_m$ $E_{1/2} = -0,917$ $\log K_5 = 11,6$ $\frac{1}{K_5} \# 2\ 10^{-12}$

$[T_2Cd(OH)_3]^{-}_m$ $E_{1/2} = -0,960$ $\log K_6 = 13,1$ $\frac{1}{K_6} \# 8\ 10^{-14}$

La précision sur les constantes n'est pas bonne car la moindre erreur sur le potentiel entraîne une variation non négligeable de log K et influe beaucoup sur K lui-même. De plus, ces constantes sont relatives à la seule force ionique considérée ; enfin, elles ne tiennent pas compte de la condensation éventuelle des complexes, qui ne peut être décelée par la méthode polarographique.

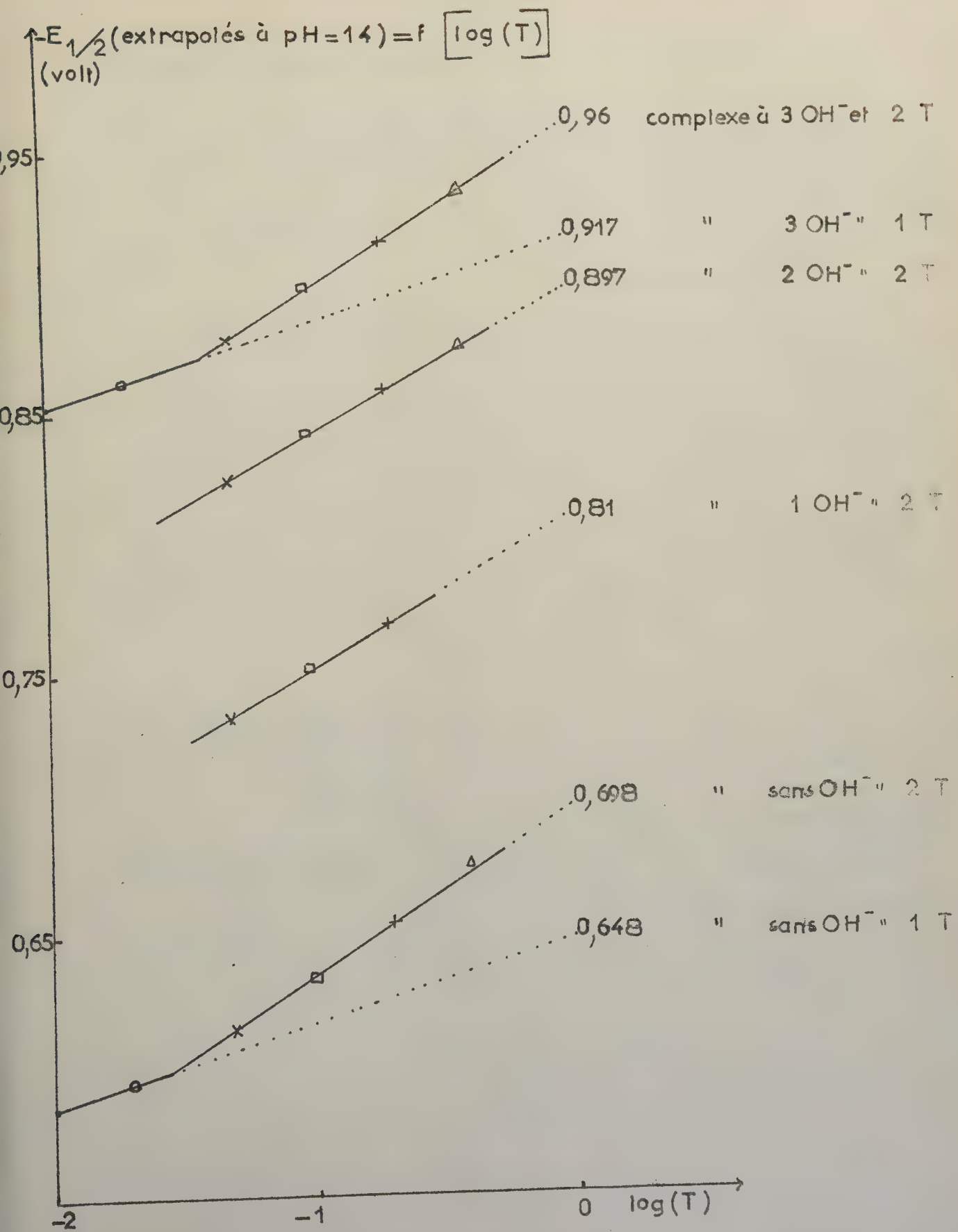

-E 1/2 (extrapolés à pH=14) = f [log (T)]
(volt)
0,96 complexe à 3 OH⁻ et 2 T
0,917 " 3 OH⁻ " 1 T
0,897 " 2 OH⁻ " 2 T
0,81 " 1 OH⁻ " 2 T
0,698 " sans OH⁻ " 2 T
0,648 " sans OH⁻ " 1 T
0,95
0,85
0,75
0,65
-2
-1
0
log (T)

Fig. 26

IV - Etude du cadmiate de sodium

Pour vérifier que les déplacements de $E_{1/2}$ obtenus en milieu alcalin, en présence de triethanolamine, ne sont pas dûs à la formation de cadmiate de sodium, nous avons étudié ce dernier dans les mêmes conditions.

La concentration en Cd^{++} est fixée à $5\ 10^{-4}$ M tandis qu' (OH^-) varie de 10^{-2} à 3 M.

Les résultats sont consignés dans le tableau n° XXVIII.

C_{OH^-}	10^{-2}	10^{-1}	1	1,5	2	2,5	3
$-E_{1/2}$ (volt)	↓ ion	↓ ion	0,785	0,805	0,815	0,825	0,835

Nous constatons que l'ion cadmiate n'est stable qu'en milieu très alcalin et ses potentiels sont très inférieurs à leurs homologues (extrapolés à la même valeur de C_{OH^-}) en présence de triethanolamine. $E_{1/2} = f\left[\log(OH^-)\right]$ est une droite de pente voisine de 90 mV, cela confirme la présence de 3 OH^- par Cd^{++} et l'ion cadmiate s'écrit :

$$\left[Cd(OH)_3\right]^-$$

D) COMPLEXES MIXTES AVEC ANIONS

I - Généralités

Pour compléter l'étude précédente, dans la zone de pH où les résultats étaient moins sûrs, nous avons repris nos essais en ajustant le pH à l'aide de tampons aux phosphates, carbonates et borates de soude.

Toutes autres conditions (pH, C_T) étant semblables, les potentiels trouvés se sont avérés très différents.

Ex. (T) = $2\ 10^{-1}$ M pH = 10,90 $E_{1/2}$ = - 0,675 v

" " $(PO_4^{\equiv}) = 2,5\ 10^{-2}$; $(PO_4H^{=}) = 2,5\ 10^{-2}$ $E_{1/2}$ = - 0,715 v

Nous avons alors fait l'hypothèse que l'anion pouvait s'intégrer dans le complexe au même titre que l'ion OH^-.

Ce phénomène très répandu dans les complexes aminés, ex : sel purpuréocobaltique, est mentionné par SUBRAHMANYA (37), au sujet précisément des complexes de la triethanclamine et du cadmium en présence de carbonate de sodium ; mais, d'une part, il n'envisage pas de composés mixtes où la substitution des $CO_3^=$ aux OH^- ne serait que partielle et d'autre part, le nombre de $CO_3^=$ liés au Cd reste indéfini.

II - Etude des phosphates

1) Nature de l'ion complexant

Les tampons utilisés comprenant les ions $PO_4^{\equiv}$ et $PO_4H^=$, il faut déterminer leur pouvoir complexant respectif. Cela revient à mesurer le déplacement du potentiel dû à leur présence.

Pour l'ion $PO_4H^=$, nous avons choisi la solution suivante :

$(Ca^{++}) = 5\ 10^{-4}$ M $\begin{cases} (PO_4H^=) = 2.10^{-1} \text{ M} \\ (PO_4H_2^-) = 5.10^{-2} \text{ M} \end{cases}$ $C_T = 2\ 10^{-1}$ M pH = 8,50 $E_{1/2} = -0,655$v

Le même essai, sans phosphate, conduit au même potentiel : $PO_4H^=$ ne complexe pas, seul $PO_4^{\equiv}$ a un rôle actif.

2) Constante d'hydrolyse du phosphate trisodique, calcul de $(PO_4^{\equiv})$

Pour rechercher l'influence de l'ion $PO_4^{\equiv}$, il est nécessaire de connaître à chaque instant sa concentration véritable. Or la 3ème acidité de l'acide phosphorique est très faible, il se produit une hydrolyse importante dont la constante apparente, à la force ionique employée, doit être préalablement déterminée.

Lorsque nous mélangeons C_1 molécules de PO_4Na_3 et C_2 molécules de $PO_4H\,Na_2$, il se produit la réaction suivante :

$$PO_4^{\equiv} + H_2O \rightleftharpoons PO_4H^= + OH^-,$$

équilibre régi par une constante K_h telle que :

$$K_h = \frac{(PO_4H^=)\,(OH^-)}{(PO_4^{\equiv})}$$

Les concentrations respectives deviennent :

$$(PO_4^{\equiv}) = C_1 - (OH^-)$$

$$(PO_4H^=) = C_2 + (OH^-)$$

Dans ces équations intervient la concentration (OH^-), alors que la mesure du pH conduit à l'activité $|OH^-|$.

Il faut donc, en premier lieu, relier les indications données par le pHmètre aux concentrations réelles en OH^-.

Il suffit pour cela, d'étalonner les électrodes avec des solutions de soude de titre connu, à la force ionique considérée, alors que l'activité se mesure en introduisant la soude dans l'eau pure. La figure 27 représente les deux étalonnages, la courbe supérieure étant relative à une force ionique égale à 1.

A pH $< 12,3$, il y a un écart constant entre les deux courbes, égal à 0,3 unité pH. Cela signifie que, pour obtenir le même potentiel V_i, il faut, en milieu ClO_4Na 1 M, ajouter deux fois plus de soude que dans l'eau pure.

A pH $> 12,3$, le parallélisme cesse, car la force ionique introduite par la soude elle-même ne peut plus être considérée comme négligeable.

Le tableau XXIX résume les expériences réalisées pour calculer K_h.

C_1 (M)	0,1	0,1	0,1	0,04	0,02	0,01
C_2 (M)	0,04	0,08	0,1	0,1	0,1	0,1
$K_h.10^{-3}$	1,14	1,6	1,7	1,57	1,6	1,7

La première mesure étant aberrante, nous avons pris comme moyenne : $K_h = 1,64\ 10^{-3}$

La connaissance de K_h et de (OH^-) va permettre de calculer pour tout mélange étudié la concentration en $(PO_4^{\equiv})$ libre, à partir de la concentration totale C du phosphate, sous quelque forme qu'il soit. En effet, les deux relations suivantes nous avons :

$$C = (PO_4^{\equiv}) + (PO_4H^{=}) + (PO_4^{\equiv}) \text{ complexé}$$

$$K_h = \frac{(PO_4H^{=})\ (OH^-)}{(PO_4^{\equiv})}$$

La concentration $(PO_4^{\equiv})_{complexé}$ est toujours négligeable devant les autres. D'où :

$$(PO_4^{\equiv}) = \frac{(PO_4H^{=})(OH^-)}{K_h} = \frac{\left[C - (PO_4^{\equiv})\right](OH^-)}{K_h}$$

$$(PO_4^{\equiv}) = \frac{C\,(OH^-)}{K_h + (OH^-)}$$

3) Solutions étudiées

C_{Cd} reste égal à $5\ 10^{-4}$ M

(T) varie de $2\ 10^{-2}$ à 40.10^{-2} M

Les divers tampons $PO_4^{\equiv} / PO_4H^{=}$ (pour lesquels le rapport décroît de 25 à $\frac{1}{50}$.) sont ajoutés en quantités variables pour chaque (T). Lorsque le pH dépasse 12, les tampons sont remplacés par des mélanges PO_4Na_3 + NaOH.

Dans le tableau XXX , sont groupés les essais relatifs à (T) = $2\ 10^{-1}$ M; ils sont rangés par concentration croissante en phosphate trisodique. Un tableau analogue peut être dressé pour chaque valeur de (T).

$\log(PO_4^{\equiv})$	2,306	2,14	2,114	2,008	2,03	1,99	2,007	2,002	1,917	1,63	1,61	1,23	1,04	1,02
pH	9,53	9,78	9,40	10,90	9,82	11,24	12,82	13,32	10	10,28	10,90	10,86	11,34	11,73
$E_{1/2}$ (volt)	0,685	0,680	0,698	0,695	0,700	0,700	0,820	0,860	0,700	0,720	0,715	0,750	0,760	0,755

$\log(PO_4^{\equiv})$	1,017	1,008	1,01	1,002	0,975	0,935	0,93	0,80
pH	12	10,90	12,62	13,32	11,62	12	11,06	12,03
$E_{1/2}$ (volt)	0,755	0,760	0,805	0,865	0,765	0,760	0,760	0,770

4) Résultats

a) Equation générale.

L'ion $PO_4^{\equiv}$ représente un constituant supplémentaire ; si nous attribuons aux complexes formés la formule globale :

$$\left[T_x\ Cd(OH)_y\ (PO_4)_z\right]^{m} \qquad \text{(pour simplifier nous prenons } m = 1\text{)}$$

le potentiel de 1/2 vague s'exprime ainsi :

$$E_{1/2} = E_o - \frac{0.058}{2} \log K - \frac{0,058}{2} \times \log(T) - \frac{0,058}{2} z \log(PO_4^{\equiv}) - \frac{0,058}{2} y \log(OH^-)$$

Pour exploiter les déplacements de $E_{1/2}$, il faut séparer les variables.

b) (T) et $(PO_4^{\equiv})$ sont maintenus constants, (OH^-) est la variable.

Les variations de $E_{1/2}$ en fonction du pH, seule variable, conduisent au facteur y.

$$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \log(OH^-)} = - \frac{0,058}{2} y$$

Prenons comme exemple :

$(T) = 2\ 10^{-1}$ M et $\log(PO_4^{\equiv}) \neq -1$.

Du tableau XXX, nous extrayons les expériences satisfaisant à ces conditions, soit :

pH	10,90	11,34	11,63	11,73	12	12,62	13,32
$-E_{1/2}$	0,760	0,760	0,765	0,755	0,755	0,805	0,865

- A pH $\leq$ 12, $E_{1/2}$ reste sensiblement constant et la même constatation s'impose, lorsqu'on fixe pour $\log(PO_4^{\equiv})$ une autre valeur, par exemple - 2. Par conséquent, il semble qu'aux pH compris entre 10 et 12, les ions OH^- ne jouent aucun rôle dans le (ou les) complexe formé.

- Par contre, à pH > 12, $E_{1/2}$ varie avec log (OH^-).

$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \log(OH)} \# 85$ mV, ce qui indique l'intervention de 3 OH^- par Cd^{++}.

D'autre part, à pH fixe, le potentiel reste pratiquement inchangé lorsque $\log(PO_4^{\equiv})$ varie de -2 à -1 : les ions $(PO_4^{\equiv})$ ne figurent donc plus dans le nouveau complexe formé en milieu plus alcalin. Enfin, si nous reportons les potentiels obtenus ici sur la courbe 24 représentative des essais sans phosphates, nous constatons qu'ils se placent exactement sur la droite figurant le complexe à 3 OH^- par Cd^{++} et cela confirme l'absence des ions $PO_4^{\equiv}$ dans la participation au complexe formé. La figure 28 représente $E_{1/2} = f$ (pH) à $\log (PO_4^{\equiv})$ = constante pour différentes concentrations en triethanolamine.

c) $(PO_4^{\equiv})$ est la variable

Comme le pH n'intervient pas, il est inutile de le maintenir rigoureusement constant.

Nous étudions donc $E_{1/2} = f \left[\log(PO_4^{\equiv})\right]$ avec comme seule condition (T) = constante.

Sur la figure 29, les points se placent sur des droites parallèles, de pente voisine de 58 mv.

$$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \log (PO_4^{\equiv})} = -\frac{0,058}{2} z \quad \text{d'où} \quad z = 2$$

Il y a 2 $PO_4^{\equiv}$ par cadmium dans le complexe présent.

d) Variations de $E_{1/2}$ en fonction de (T)

Fixons enfin la concentration du phosphate. Le déplacement du potentiel de demi-vague en fonction de la teneur en triethanolamine se traduit encore par une droite de pente 60 mv, quels que soient (T) et $(PO_4^{\equiv})$. Voir figure 30 : x est donc égal à 2. En définitive, nous avons mis en évidence une nouvelle espèce de complexe. Son équation de réaction est :

$$2\ T + 2\ PO_4^{\equiv} + Cd^{++} \rightleftharpoons \left[T_2\ Cd(PO_4)_2\right]^{4-}$$

Il est stable jusqu'à pH $\sim$12, puis se transforme en complexe sans $PO_4^{\equiv}$ et à 3 OH^- par Cd^{++}.

Si nous le comparons aux espèces rencontrées dans la première partie de ce chapitre, nous voyons que sa zone de stabilité recouvre le domaine, non seulement de son homologue $\left[T_2Cd(OH)_2\right]^{\circ}$ mais aussi du complexe possible à 1 OH^-.

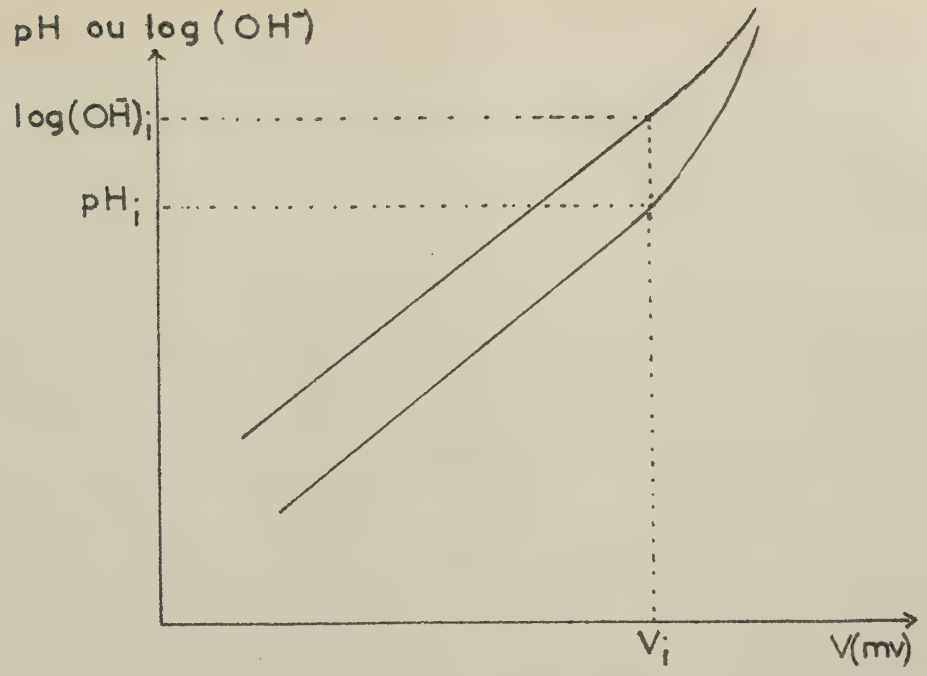

pH ou log (OH⁻)
log(OH⁻)i
pHi
Vi
V(mv)

Fig. 27

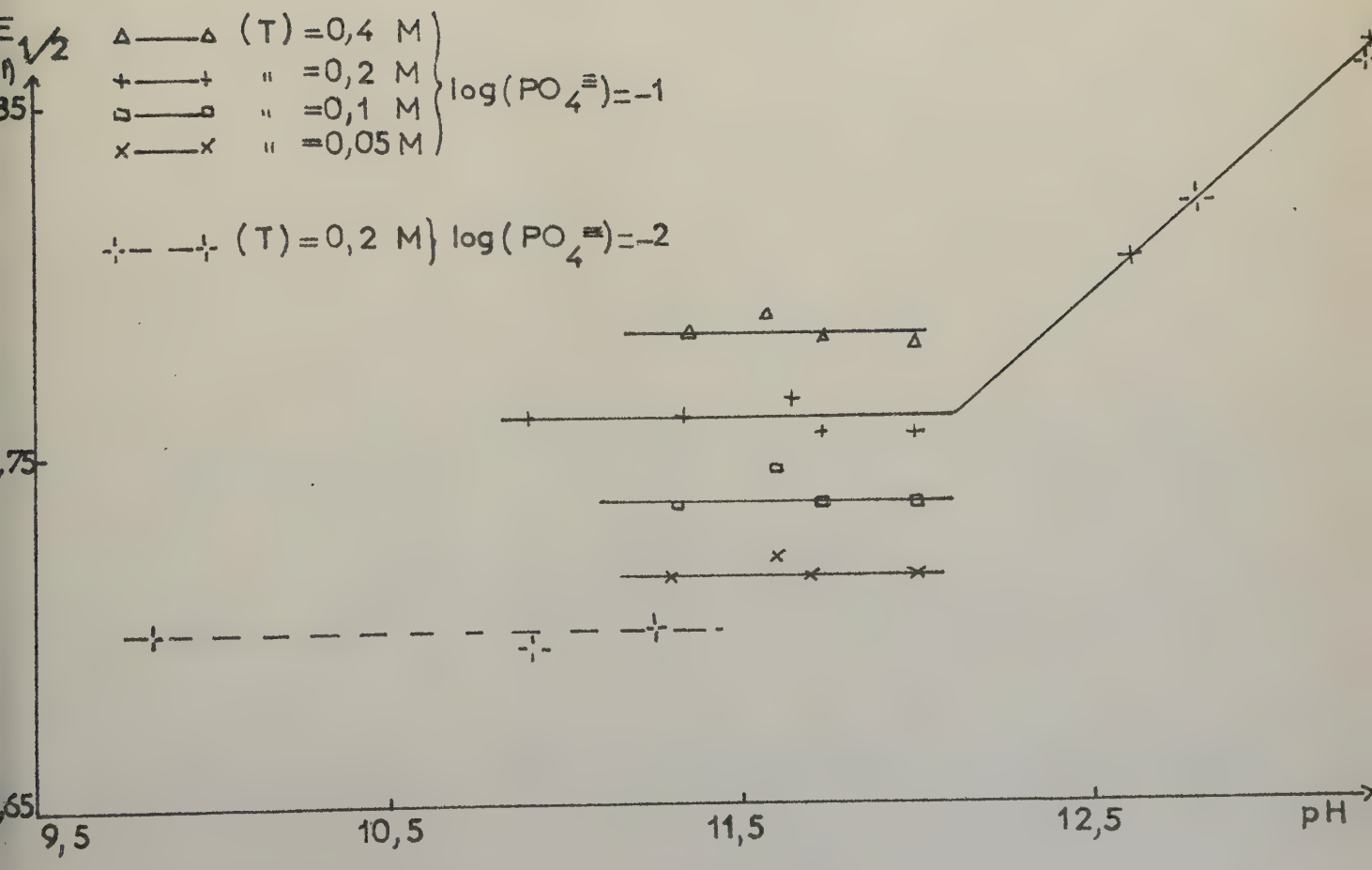

E1/2
(T) =0,4 M
" =0,2 M
" =0,1 M
" =0,05 M
log(PO4≡)=-1
(T) =0,2 M
log(PO4≡)=-2
9,5
10,5
11,5
12,5
pH

Fig. 28

e) Calcul de la constante de dissociation

Nous utilisons ici encore la méthode de double extrapolation exposée plus haut.

Sur la figure 31 sont représentés :

- les potentiels de 1/2 vague de la figure 29 extrapolés à $\log (PO_4^{\equiv})=0$ et reportés en fonction de $\log (T)$.

- d'autre part, les $E_{1/2}$ de la figure 30 extrapolés à $\log(T)=0$ et reportés en fonction de $\log (PO_4^{\equiv})^{1/2}$.

Les deux droites aboutissent à : $E_{1/2} = - 0,860$ v. Sachant que E_o est égal à -0,580, il vient:

$$\frac{1}{K_7} \# 2.10^{-10}$$

III - Etude des carbonates

Notre plan de travail est identique.

1) anion complexant

Seule, la forme $CO_3^{\equiv}$ est active, car la réduction d'une solution ainsi constituée :

$(Cd^{++}) = 5\ 10^{-4}$ M

$(T) = 2.10^{-1}$ M

$(CO_3H^-) = 2.5\ 10^{-1}$ M

$(SO_4H_2) = 2.5\ 10^{-2}$ M

est caractérisée par le même potentiel de 1/2 vague que la solution homologue sans bicarbonate.

2) Constante d'hydrolyse du carbonate

$CO_3^{\equiv}$ s'hydrolyse moins facilement que $PO_4^{\equiv}$. Nous avons néanmoins déterminé K'_h à force ionique = 1. Il est égal à :

$$K'_h = 6,8\ 10^{-5}$$

A l'aide de K'_h de (OH^-) et c' concentration totale en carbonate, nous pouvons calculer $(CO_3^{\equiv})$ dans chaque mélange en appliquant une formule

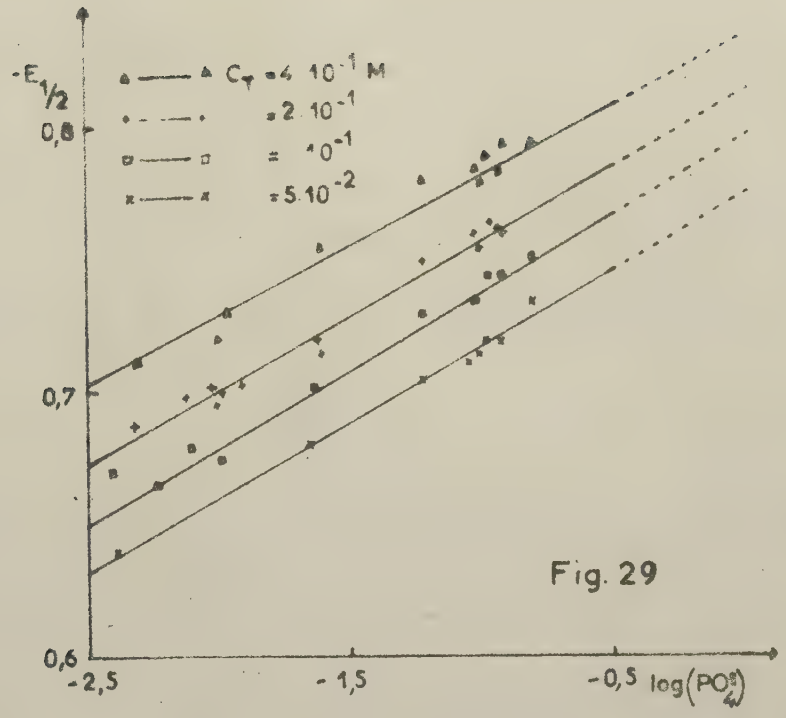


Fig. 29

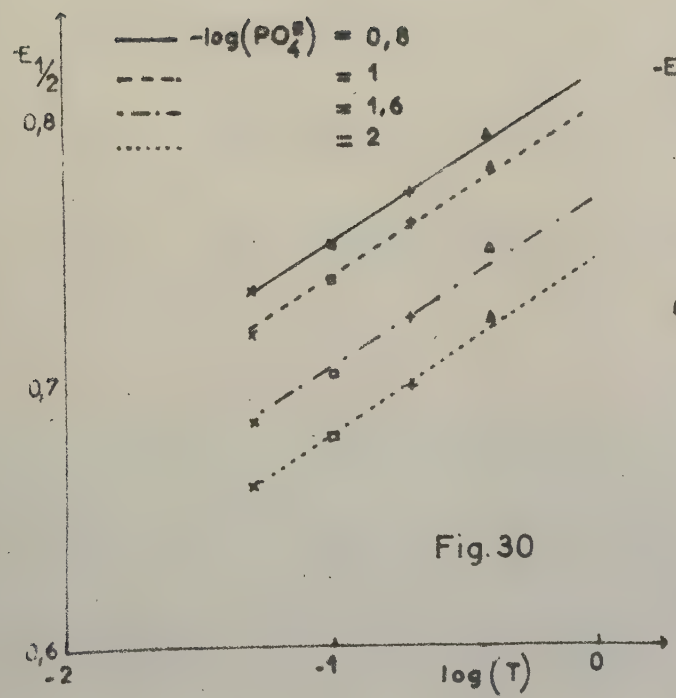


Fig. 30

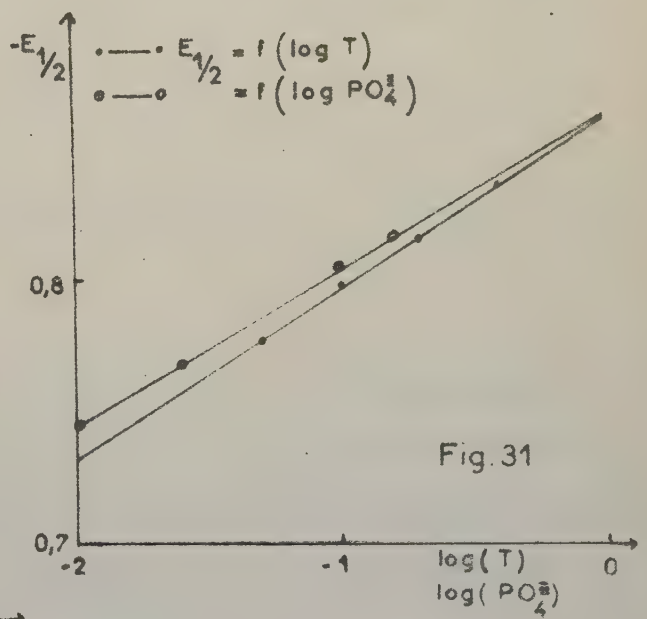


Fig. 31

symétrique de celle des phosphates :

$$(CO_3^{=}) = \frac{C'(OH^-)}{K'_h + (OH^-)}$$

3) Solutions étudiées

$C_{Cd} = 5\ 10^{-4}$ M (T) varie de $2\ 10^{-2}$ à 40.10^{-2} M

les tampons $CO_3^{=}/CO_3H^-$ fournissant des pH peu élevés, nous n'en avons utilisé que deux :

$$\frac{(CO_3^{=})}{(CO_3H^-)} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{(CO_3^{=})}{(CO_3H^-)} = 5$$

Pour des milieux plus alcalins, nous avons employé CO_3Na_2 seul en concentration croissante, de $1{,}33\ 10^{-2}$ à $3{,}33\ 10^{-1}$ M.

Au delà, enfin, le pH est imposé par des mélanges divers de carbonate de sodium et soude.

Cela représente un nombre considérable d'expériences, car chaque série caractérisée par la variation d'un facteur et une valeur fixe pour l'autre, est reproduite pour toutes les teneurs en triethanolamine étudiées

Sur chaque essai, sont réalisées les opérations suivantes : mesure du pH, calcul de (OH^-) et $(CO_3^{=})$, passage au polarographe, détermination de $E_{1/2}$.

Nous en avons extrait les résultats relatifs à $(T) = 2\ 10^{-1}$ M portés dans le tableau XXXI ci-dessous :

)	2,075	1,892	1,88	1,74	1,705	1,416	1,502	1,528	1,505	1,494	1,489	1,484	1,49	1,482	1,479
	10,26	10,30	11,40	10,50	11,40	9,67	10,10	10,44	10,72	10,95	11,08	11,30	11,40	11,48	11,80
	0,660	0,665	0,695	0,670	0,705	0,675	0,675	0,675	0,680	0,690	0,695	0,705	0,710	0,71	0,720

$\log(CO_3^{=})$	1,478	1,478	1,478	1,478	1,33	1,308	1,02	0,69	0,713	0,703	0,70	0,70	0,70	0,605	0,408
pH	12,25	12,39	12,73	13,29	10,67	11,40	10,84	10,29	11,05	11,60	12,41	12,71	13,33	9,75	11,18
$E_{1/2}$	0,755	0,775	0,805	0,860	0,680	0,715	0,700	0,715	0,715	0,715	0,780	0,80	0,86	0,72	0,735

4) Interprétation des résultats

a) équation générale

Soit t le nombre de $CO_3^{=}$ inclus dans le complexe pour 1 cadmium.

$$E_{1/2} = E_o - \frac{0,058}{2} \log K - \frac{0,058}{2} \times \log(T) - \frac{0,058}{2} t \log (CO_3^{=}) - \frac{0,058}{2} y \log(OH^-)$$

Séparons les diverses variables.

b) (T) et $(CO_3^{=})$ sont gardés constants ; OH^- est la variable

Fixons par exemple $(T)=2\ 10^{-1}$ M et $\log(CO_3^{=}) = -1,49$, et extrayons du tableau XXXI les solutions satisfaisant à ces conditions

pH	10,10	10,44	10,72	10,95	11,08	11,30	11,40	11,48	11,80	12,25	12,39	12,73	13,29
$E_{1/2}$	0,675	0,675	0,680	0,690	0,695	0,705	0,710	0,710	0,720	0,755	0,775	0,805	0,860

On peut distinguer trois zones :

$10 < pH < 10,5$ $E_{1/2}$ est indépendant du pH.

$10,6 < pH < 11,8$ $E_{1/2}$ varie de telle sorte qu'à une unité pH correspond un déplacement de 32 mv.

$$pH > 11,8 \qquad \frac{\partial E_{1/2}}{\partial pH} = - 0,090 \text{ v}$$

Par conséquent, dans les trois complexes formés figurent respectivement pas d'OH^-, 1 OH^- et 3 OH^- par Cd^{++}.

Si nous choisissons maintenant, toujours pour $C_T = 2\ 10^{-1}$ M, un titre en $CO_3^=$ plus élevé, tel que $\log(CO_3^=) \neq - 0,70$, nous retrouvons seulement la première et la troisième espèces (voir fig. 32).

Au sujet de cette dernière, nous parvenons aux mêmes conclusions que dans le cas des phosphates : les ions $CO_3^=$ n'y entrent pas car $E_{1/2}$ est constant lorsque $\log(CO_3^=)$ varie de -1,49 à -0,7 et les potentiels sont encore identiques à ceux trouvés en l'absence d'anions.

c) étude de $E_{1/2}$ en fonction de $\log(CO_3^=)$

Le pH intervenant parfois, le problème est plus compliqué qu'au paragraphe concernant les phosphates.

Si, dans les zones où $E_{1/2}$ n'est pas influencé par le pH, il suffit de maintenir (T) constant, pour déterminer le facteur t, ailleurs, il faut choisir les essais où, à la fois (T) et pH sont fixés.

Le premier cas correspond aux limites suivantes :

pH < 10,5 pour $\log(CO_3^=)$ voisin de -1,49

pH < 11,7 " " -0,70

quel que soit (T)

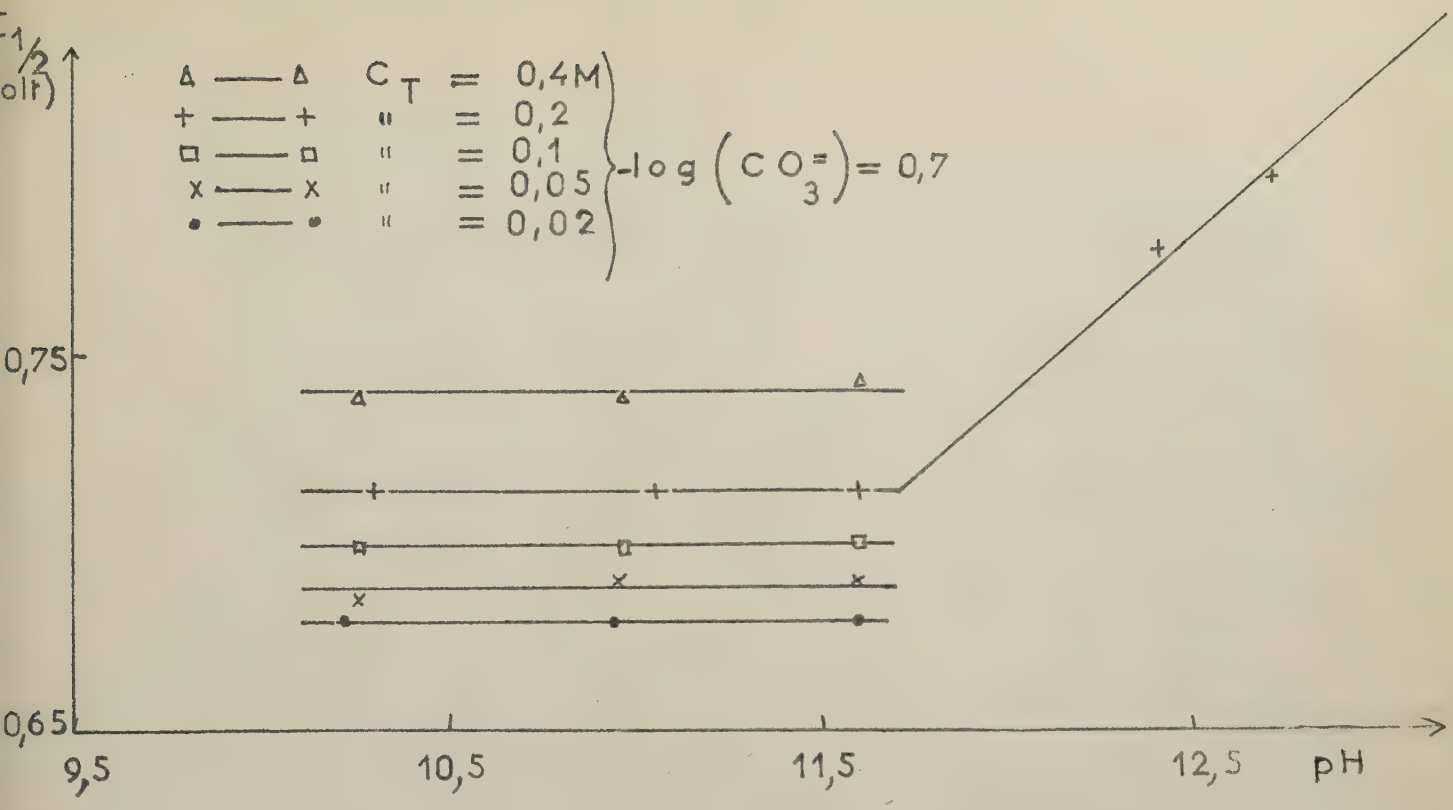
Tous les points satisfaisant à ces conditions figurent sur la figure n° 33. Comme il semble que : plus $\log(CO_3^=)$ croît, plus est reculé le seuil de pH au delà duquel les ions OH^- entrent dans le complexe, nous avons également représenté des solutions à pH compris entre 10,5 et 11,7 mais où $\log(CO_3^=)$ était compris entre -1,49 et -0,7.

Pour chaque (T), les points se situent sur deux droites de pente respective 30 et 58 mv. Comme :

$$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \log(CO_3^=)} = - \frac{0,058}{2} t$$

t peut donc être égal à 1 ou à 2.

Les limites du deuxième cas sont très étroites : le pH est compris entre 10,5 et 11,7 tandis que $\log(CO_3^=)$ varie de part et d'autre de -1,49. Nous avons choisi un pH voisin de 11,40, (T) étant toujours fixé à 2.10^{-1} M.


E1/2 (volt)
Δ —— Δ C_T = 0,4M
+ —— + " = 0,2
□ —— □ " = 0,1
X —— X " = 0,05
• —— • " = 0,02
-log (CO3=) = 0,7
0,75
0,65
9,5
10,5
11,5
12,5
pH

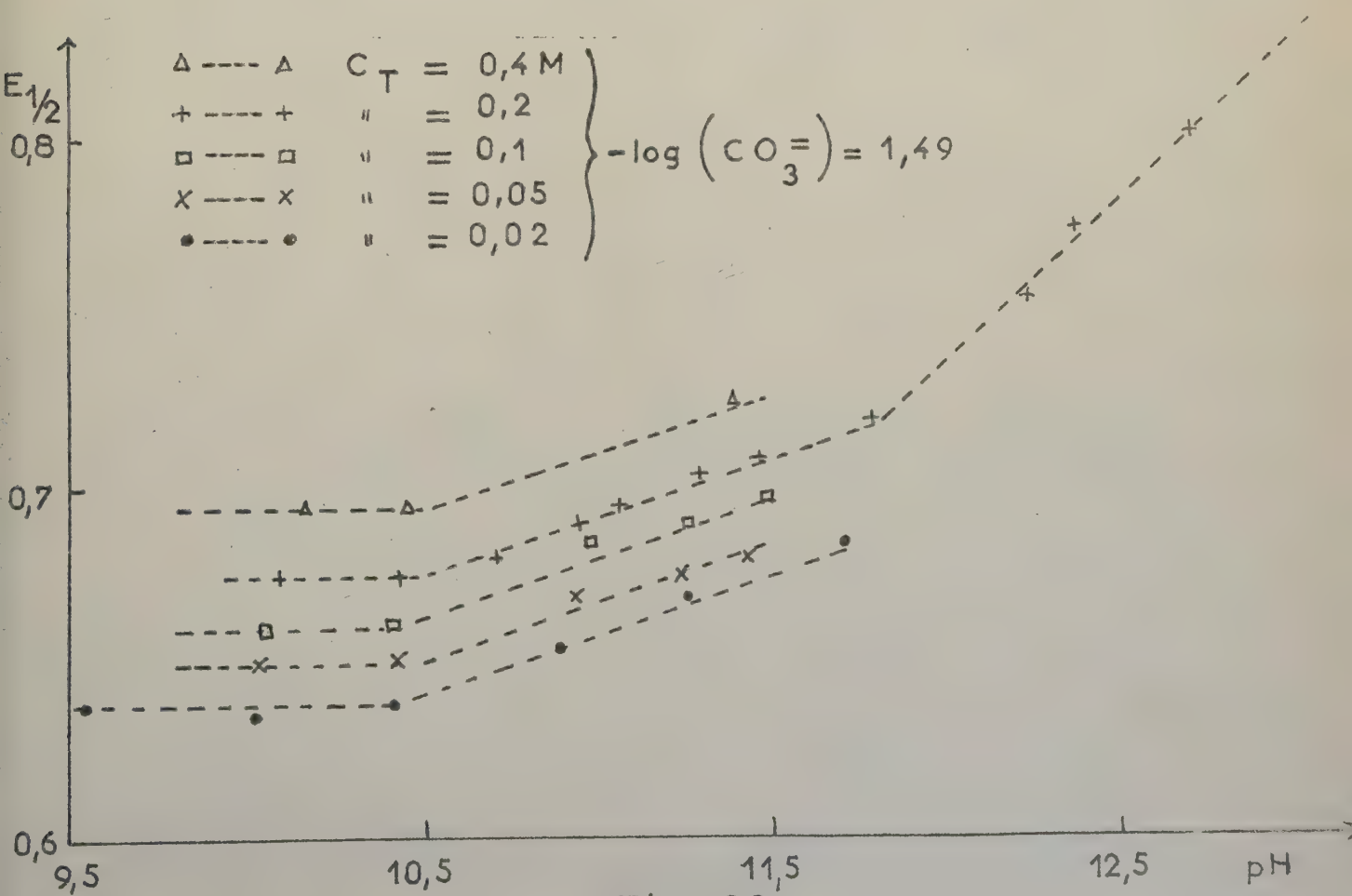

E1/2
Δ ---- Δ C_T = 0,4 M
+ ---- + " = 0,2
□ ---- □ " = 0,1
X ---- X " = 0,05
• ---- • " = 0,02
-log (CO3=) = 1,49
0,8
0,7
0,6
9,5
10,5
11,5
12,5
pH

Fig. 32

La droite (figure 34) représentant $E_{1/2} = f\left[\log(CO_3^{=})\right]$ a une pente voisine de 30 mv d'où t = 1.

d) (T) est la variable

Il ne reste plus qu'à déterminer le coefficient x.

Pour différentes valeurs de $\log(CO_3^{=})$, nous portons $E_{1/2}$ en fonction de log(T) en tenant compte du pH, si cela est nécessaire. Ainsi pour $\log(CO_3^{=})$ voisin de -1,49, nous nous plaçons à deux pH :

pH $\lesssim$ 10,5 nous obtenons deux droites de pente 31 et 56 mv : x est égal soit à 1 soit à 2.

10,5 $\lesssim$ pH $\lesssim$ 11,7, par exemple 11,40 le résultat est identique : (voir figure n° 35).

Lorsque $\log(CO_3^{=})$ est voisin de -0,70, il suffit de se placer à pH 11,7. Dans ces conditions, x peut être égal à 1 ou 2 : figure n° 36.

En résumé, voici les complexes mis en évidence.

$\log(CO_3^{=}) \leq -1,4$

pH $\lesssim$ 10,5		10,5 $\lesssim$ pH $\lesssim$ 11,7		pH $\gtrsim$ 11,7	
$T \lesssim 10^{-1}$	$T > 10^{-1}$	$T \lesssim 10^{-1}$	$T > 10^{-1}$	$T < 5\ 10^{-2}$	$T > 5.10^{-2}$
x = 1	x = 2	x = 1	x = 2	x = 1	x = 2
y = 0	y = 0	y = 1	y = 1	y = 3	y = 3
t = 1	t = 1	t = 1	t = 1	t = 0	t = 0
$\left[TCd(CO_3)\right]^{\circ}$	$\left[T_2Cd(CO_3)\right]^{\circ}$	$\left[TCd(OH)(CO_3)\right]^{-}$	$\left[T_2Cd(OH)(CO_3)\right]^{-}$	$\left[TCd(OH)_3\right]^{-}$	$\left[T_2Cd(OH)_3\right]^{-}$

$\log(CO_3^{=}) \gtrsim -0,7$

pH $\lesssim$ 11,7		pH $\gtrsim$ 11,7	
$T \lesssim 10^{-1}$	$T > 10^{-1}$	$T \lesssim 5.10^{-2}$	$T > 5.10^{-2}$
x = 1	x = 2	x = 1	x = 2
y = 0	y = 0	y = 3	y = 3
t = 2	t = 2	t = 0	t = 0
$\left[TCd(CO_3)_2\right]^{=}$	$\left[T_2Cd(CO_3)_2\right]^{=}$	$\left[TCd(OH)_3\right]^{-}$	$\left[T_2Cd(OH)_3\right]^{-}$

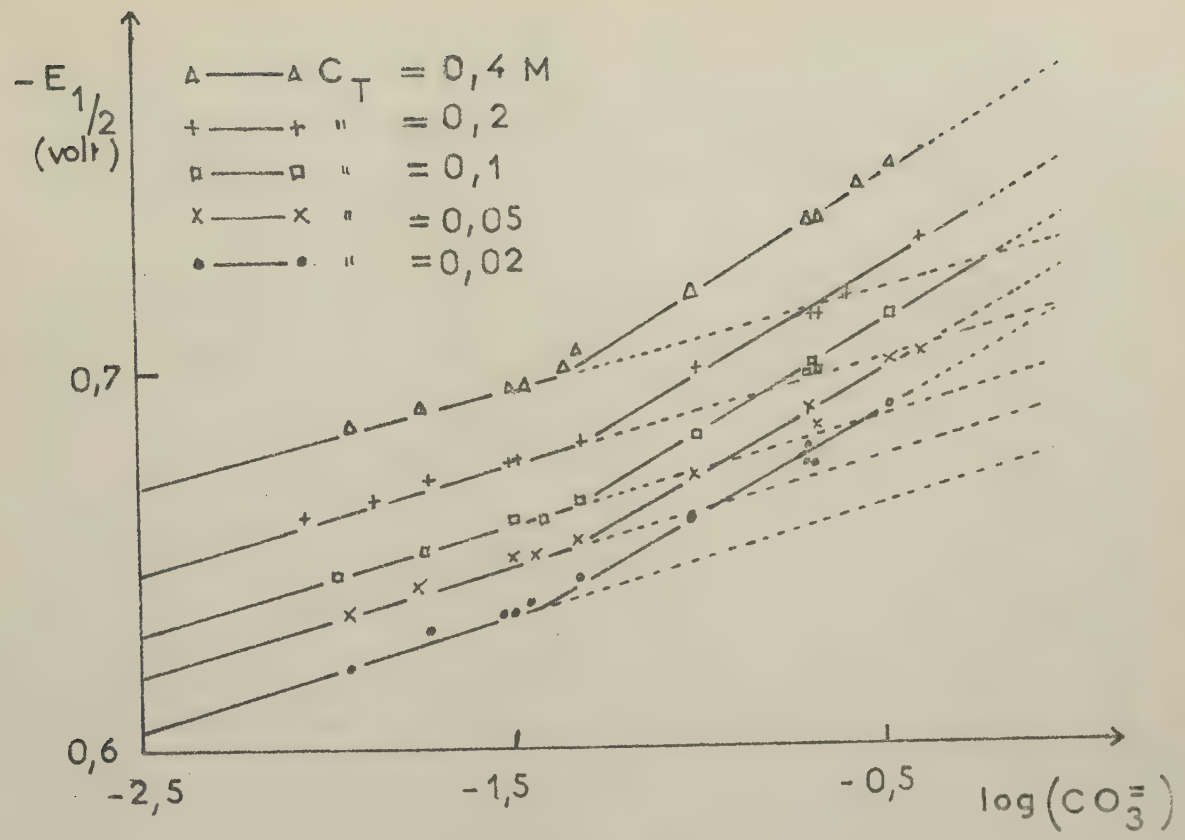

$-E_{1/2}$ (volt)
C_T = 0,4 M
" = 0,2
" = 0,1
" = 0,05
" = 0,02
0,7
0,6
-2,5
-1,5
-0,5
log $(CO_3^{=})$

Fig. 33

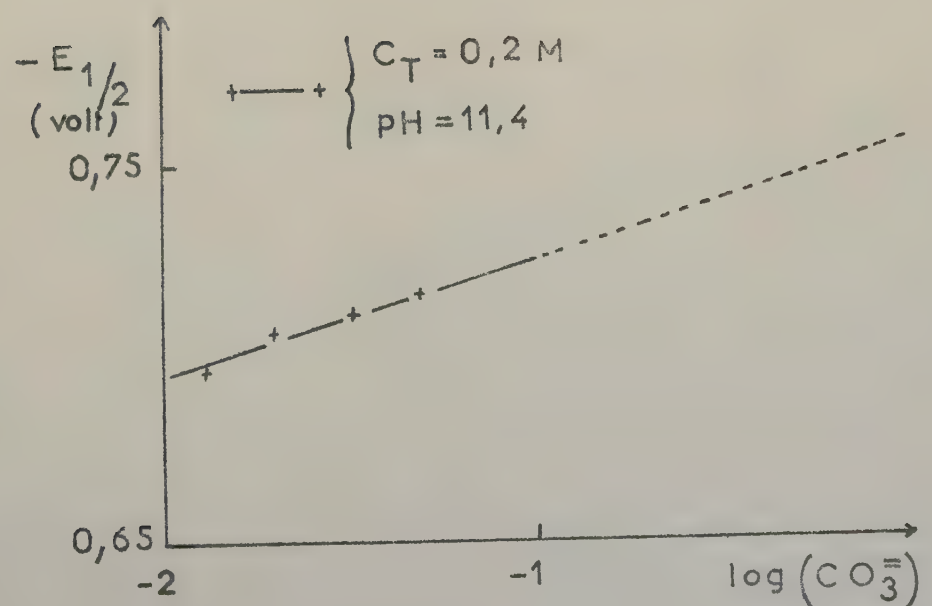

$-E_{1/2}$ (volt)
C_T = 0,2 M
pH = 11,4
0,75
0,65
-2
-1
log $(CO_3^{=})$

Fig. 34

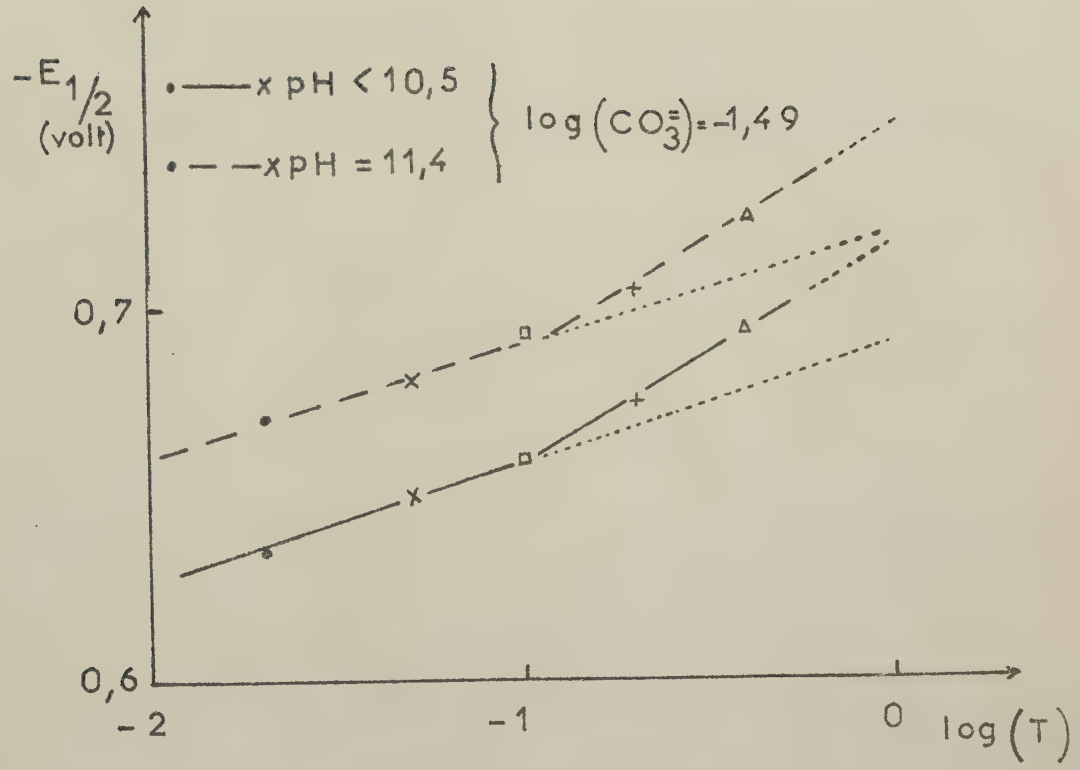

$-E_{1/2}$ (volt)
pH < 10,5
pH = 11,4
$\log(CO_3^{=}) = -1,49$
0,7
0,6
-2
-1
0
log (T)

Fig. 35

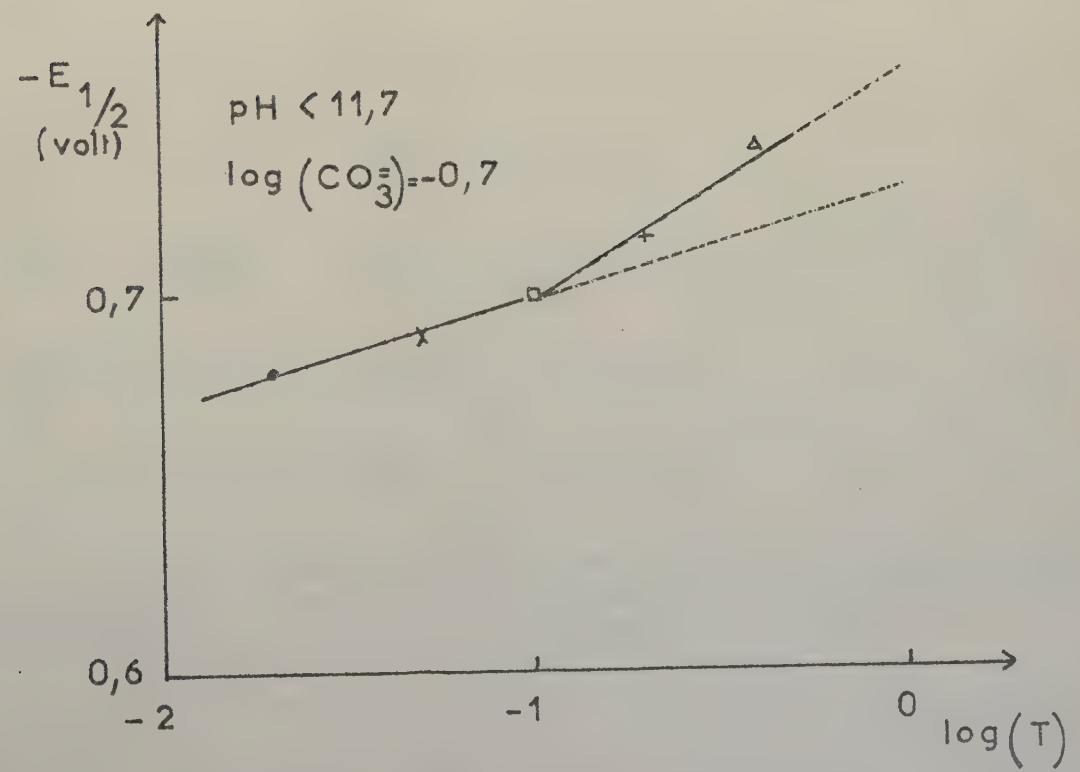

$-E_{1/2}$ (volt)
pH < 11,7
$\log(CO_3^{=}) = -0,7$
0,7
0,6
-2
-1
0
log (T)

Fig. 36

Remarques :

Lorsque $\log(CO_3^{=})$ est compris entre -1,4 et -0,7, on peut avoir suivant le pH $\left[T\,Cd(CO_3)_2\right]^{=}$ ou $\left[T_2Cd(CO_3)_2\right]^{=}$ ou $\left[TCd(OH)(CO_3)\right]^{-}$. D'autre part, si nous comparons les zones de stabilité des complexes obtenus en l'absence d'anions avec celles déterminées ci-dessus, nous constatons une grande analogie, En présence d'un excès de triethanolamine supérieur à 10^{-1} M, il se forme :

série sans anion	série avec $CO_3^{=}$	série avec $PO_4^{\equiv}$
$10 < pH < 10,8$	$10 < pH < 10,5$	
$\left[T_2\,Cd(OH)\right]^{+}$	$\left[T_2Cd\,(CO_3)\right]^{\circ}$	
$10,8 < pH < 11,8$	$10 < pH < 11,7$	$10 < pH < 12$
$\left[T_2\,Cd(OH)_2\right]^{\circ}$	$\left[T_2\,Cd(CO_3)_2\right]^{=}$	$\left[T_2\,Cd\,(PO_4)_2\right]^{4-}$
	$10,5 < pH < 11,7$	
	$\left[T_2\,Cd(OH)(CO_3)\right]^{-}$	

e) Calcul des constantes

Pour les complexes sans OH^{-}, nous avons adopté le même principe de calcul que précédemment : double extrapolation à $\log(CO_3^{=}) = 0$ puis $\log(T)=0$.

Les constantes ainsi calculées sont égales à :

$\frac{1}{K_8} \neq 6\,10^{-6}$ pour $\left[T\,Cd(CO_3)\right]^{\circ}$

$\frac{1}{K_9} \neq 6\,10^{-7}$ pour $\left[T_2\,Cd(CO_3)\right]^{\circ}$

$\frac{1}{K_{10}} \neq 3\,10^{-7}$ pour $\left[T\,Cd(CO_3)_2\right]^{=}$

$\frac{1}{K_{11}} \neq 2\,10^{-8}$ pour $\left[T_2\,Cd(CO_3)_2\right]^{=}$

Dans le cas des complexes mixtes, nous avons préféré reprendre l'équation générale. A condition de se placer dans la zone de stabilité du complexe cherché, toutes les valeurs sont connues sauf log K.

Ainsi, pour $[T\,Cd(OH)(CO_3)]^-$ avons-nous utilisé les points de la figure 32 tels que :

$\log(T) < -1 \quad \log(CO_3^{=}) < -1,4 \quad$ et $\quad 10,5 < pH < 11,7$

Dans ces conditions :

$$\log K = \frac{E_{1/2} - E_o}{\frac{0,058}{2}} + \log (CO_3^{=}) + \log(T) + \log(OH^-)$$

La valeur moyenne trouvée pour $\frac{1}{K_{12}}$ est $\neq 1,2\ 10^{-9}$. En opérant de même pour $[T_2Cd(OH)(CO_3)]^-$, nous avons obtenu :

$$\frac{1}{K_{13}} \neq 1,2\ 10^{-10}$$

5) Conclusion (*)

L'introduction d'un quatrième constituant dans la formule des composés a considérablement compliqué notre étude. Il a fallu, tout en maintenant la force ionique constante, faire varier successivement chaque élément, sans modifier les autres. Cela suppose un nombre très important de mesures, quelque peu fastidieuses. Nous considérons, cependant, comme intéressant le fait d'avoir montré une possibilité de remplacement des ions OH^-, à l'intérieur d'un complexe triethanolamine-cadmium, par des anions.

E) MESURES DE SOLUBILITE

L'augmentation de la concentration en cadmium dans une solution renfermant un excès de triethanolamine provoque une précipitation. Cela permet des mesures de solubilité, d'où l'on peut déduire les formules des complexes responsables du maintien partiel du cadmium en solution.

I - Généralités

En milieu alcalin le cadmium précipite sous forme d'hydroxyde blanc, gélatineux : $Cd(OH)_2$.

Ce corps peu soluble, a un produit de solubilité K_s tel que $(Cd^{++})(OH^-)^2 = K_s$, soit, sous forme logarithmique :

$$\log (Cd^{++}) = \log K_s - 2 \log (OH^-)$$

(*) L'étude des borates s'est soldée par un échec : les courbes sont irréversibles.

K_s est fonction de la force ionique, mais, de plus, il diffère selon les auteurs : SCHINDLER (39) propose $10^{-14,41}$ pour $\mu = 3$ tandis que FEITKNECHT (40) admet $10^{-14,15}$ pour $\mu = 0,0025$ et $10^{-13,78}$ pour $\mu = 0,04$.

Considérons une solution constituée par : un sel de cadmium, de la triethanolamine en excès et de la soude. Les proportions sont choisies de telle sorte qu'il y ait précipitation partielle d'hydroxyde et que le cadmium restant soit totalement complexé sous forme :

$$Q = \left[T_x Cd(OH)_y \right]_n$$

La loi d'action de masse appliquée au complexe s'écrit, sous forme logarithmique :

$$nx \log T + ny \log(OH^-) + n \log(Cd^{++}) - \log Q = \log K$$

K = constante de dissociation.

Comme (Cd^{++}) est uniquement fonction de (OH^-), on le remplace par sa valeur :

$$(1) \qquad nx \log(T) + n(y-2) \log(OH^-) + n \log K_s - \log Q = \log K$$

Contrairement aux systèmes précédents, (Q) n'est pas égal à la concentration totale en cadmium, car celui-ci existe sous trois formes :

$$C_{Cd} = (Cd) + (Cd^{++})_{libre} + (Cd^{++})_{complex.}$$

Le deuxième terme, si K_s est de l'ordre de 10^{-14}, est négligeable devant les deux autres, si bien que la concentration du cadmium restant en solution est égale à $(Cd^{++})_{compl.}$ elle-même proportionnelle à Q.

En effet :

$$(Cd^{++})_{compl.} = n(Q) \qquad \text{d'où} \quad \log(Cd^{++})_{compl.} = \log(Q) + \log n$$

Faisons varier, par exemple, la concentration de la triethanolamine en maintenant constants C_{Cd} et pH ; cela va se traduire par une modification à la fois de $(Cd^{++})_{compl.}^{Cd}$ et du précipité.

Après dérivation, l'équation (1) devient :

$$n \times \partial \log(T) - \partial \log(Q) = 0 \qquad \text{soit :}$$

$$\frac{\partial \log (Cd^{++})_{compl.}}{\partial \log(T)} = nx$$

Par conséquent, s'il est possible de mesurer la concentration du complexe, c'est-à-dire pratiquement celle du cadmium en solution, il suffit de porter les valeurs obtenues en fonction de log(T), pour déterminer nx.

Remarque : (T) n'est pas directement accessible, mais l'excès est suffisant pour pouvoir le confondre avec C_T. D'autre part, le milieu est assez alcalin pour que $(TH^+)_{libre}$ soit négligeable devant (T).

De même, lorsque le pH est la seule variable, l'équation (1) se réduit à

$$\frac{\partial \log(Q)}{\partial \log(OH^-)} = \frac{\partial \log(Cd^{++})_{compl.}}{\partial \log(OH^-)} = n(y-2)$$

La courbe : $\log(Cd^{++})_{compl.} = f\left[\log(OH^-)\right]$ permet de déduire n(y-2).

II - Partie expérimentale

Ayant fixé la concentration du perchlorate de cadmium à $8\ 10^{-3}$ M et la force ionique à 1,5, nous avons réalisé les expériences suivantes :

lère série : ClO_4TH $8\ 10^{-2}$ M
NaOH en quantité variable pour couvrir une zone de pH allant de 9 à 13,5
ClO_4Na tel que μ soit égal à 1,5

Chacun de ces essais contenu dans une fiole de 25 ml est mis à reposer 24 heures avec agitation fréquente pour atteindre son équilibre.. Puis il est centrifugé pour séparer les phases liquide et solide; son pH est mesuré et la solution est recueillie dans une fiole de 50 ml : on y dose le cadmium.

Pour cela, il faut détruire le complexe en opérant ainsi : ajouter à la solution de l'acide perchlorique en quantité telle que la concentration finale en H^+_{libre} soit, par exemple, égale à 0,06M, puis du perchlorate de sodium pour maintenir μ constante, enfin de l'eau pour compléter à 50 ml. Lorsqu'on ajoute $HClO_4$, il faut tenir compte non seulement de la soude présente, mais encore de la triethanolamine en excès qui se transforme, par addition d'acide, en sel de triethanolammonium.

La solution ainsi traitée est polarographiée : la hauteur de vague (rapportée à une même sensibilité) est comparée à celle d'une solution étalon de même composition, c'est-à-dire :

50 ml { $(ClO_4)_2$ Cd $4\ 10^{-3}$ M
ClO_4 TH $4\ 10^{-2}$ M
ClO_4 H $6\ 10^{-2}$ M
ClO_4 Na tel que $\mu = 1,5$

Le rapport des hauteurs permet de calculer la fraction A du cadmium non précipité. La concentration $(Cd^{++})_{compl.}$ est donc égale à : A x 8 10^{-3} M.

Autres séries : Nous avons répété ces expériences avec les teneurs suivantes en perchlorate de triethanolammonium :

$$1,6\ 10^{-1}\ M\ -\ 3,2\ 10^{-1}\ -\ 4,8\ 10^{-1}\ -\ 6,4\ 10^{-1}\ -\ 8\ 10^{-1}$$

III - Résultats

A titre d'exemple, voici les essais relatifs à la troisième série : $C_{TH^+} = 3,2\ 10^{-1}$ M

TABLEAU XXXII

pH	9,60	9,62	9,65	9,73	9,78	9,80	9,86	10,02	10,28	10,45	10,80	11,04
h(cm)	7,35	6,5	6	3,40	3,17	3,07	2,5	1,83	1,06	0,77	0,35	0,39
(Cd^{++}) compl. x 10^{-3}	7,74	6,71	6,31	3,58	3,34	3,20	2,57	1,925	1,09	0,79	0,36	0,40
$-\log(Cd^{++})$ compl.	2,11	2,17	2,20	2,446	2,476	2,50	2,59	2,72	2,96	3,10	3,45	3,40

pH	11,08	11,60	11,77	12,16	12,36	12,58	12,82	13,02	13,18	13,33	13,38
h (cm)	0,39	0,35	0,33	0,55	0,86	1,51	2,30	3,50	5,30	6,40	6,45
(Cd^{++}) compl. x 10^{-3}	0,40	0,368	0,338	0,58	0,88	1,59	2,42	3,68	5,45	6,56	6,64
$-\log(Cd^{++})$ compl.	3,40	3,44	3,47	3,24	3,055	2,80	2,62	2,44	2,26	2,18	2,17

1) Calcul de y

La figure n° 37 représente $\log(Cd^{++})_{compl.}$ = f(pH) pour les différentes teneurs en triethanolamine.

Chaque courbe est composée de 4 (ou 3) droites de pente respective : - 2, -1, 0, + 1, les droites homologues étant parallèles entre elles.

D'après la théorie exposée plus haut :

$$\frac{\partial \log (Cd^{++})\ compl.}{\partial\ pH} = n(y-2)$$

c'est dire que n(y-2) peut prendre ces 4 valeurs.

n est un nombre entier, cela impose donc pour y les nombres suivants :

n = 1	y = 0	1	2	3
n = 2	y = 1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$
n = 3	y = $\frac{4}{3}$	$\frac{5}{3}$	2	$\frac{7}{3}$
n = 4	y = $\frac{3}{2}$	$\frac{7}{4}$	2	$\frac{9}{4}$

et ainsi de suite.

2) Calcul de x

La variable est cette fois log(T). Nous avons reporté sur la figure 38 $\log(Cd^{++})_{compl.}$ en fonction de log(T), à des pH choisis de telle sorte qu'il leur corresponde le maximum de points expérimentaux. Les points se placent sur des droites de pente 1 et 2.

D'où, les valeurs possibles de x sont :

n = 1	x = 1	2
n = 2	x = $\frac{1}{2}$	1
n = 3	x = $\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$
n = 4	x = $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$

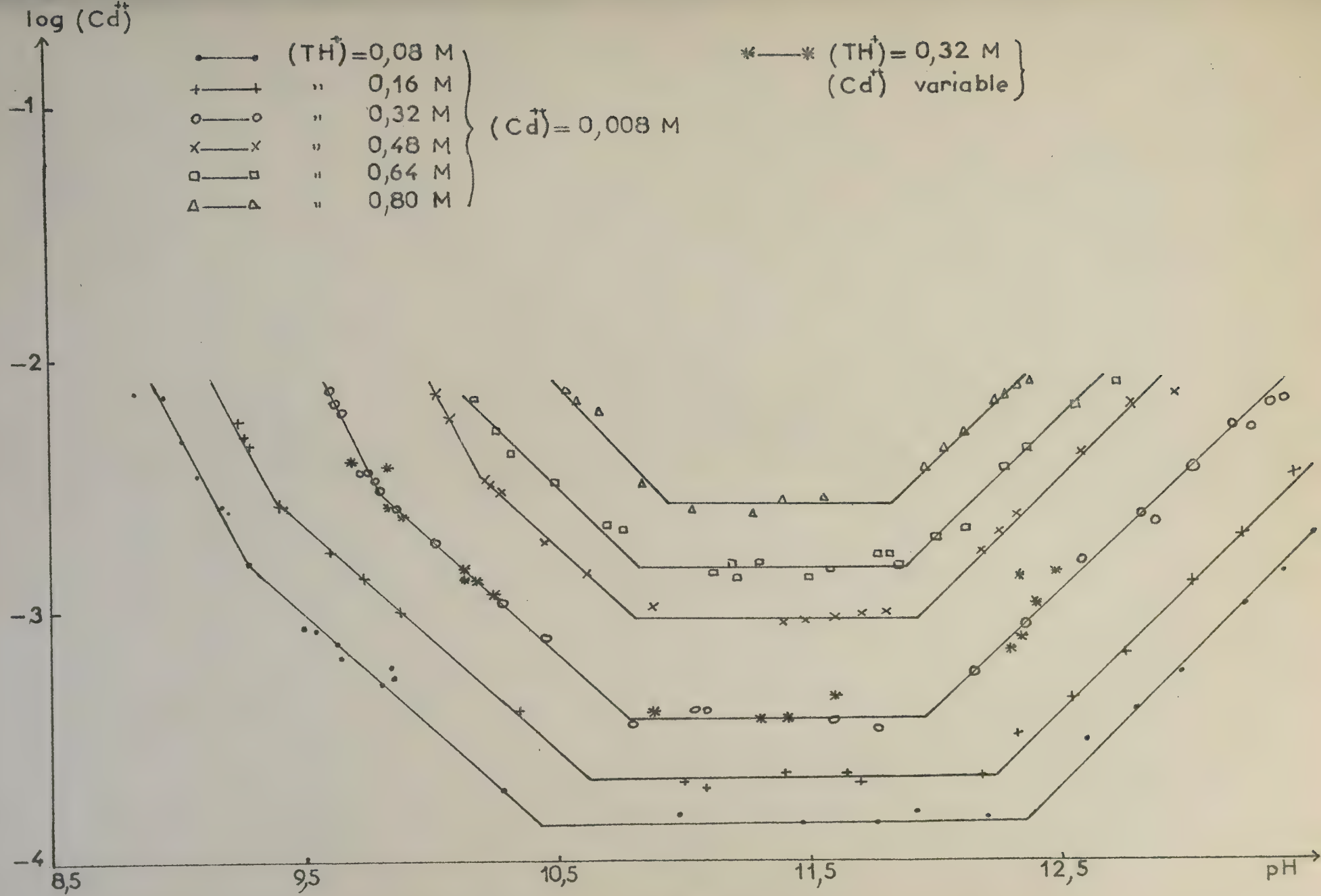
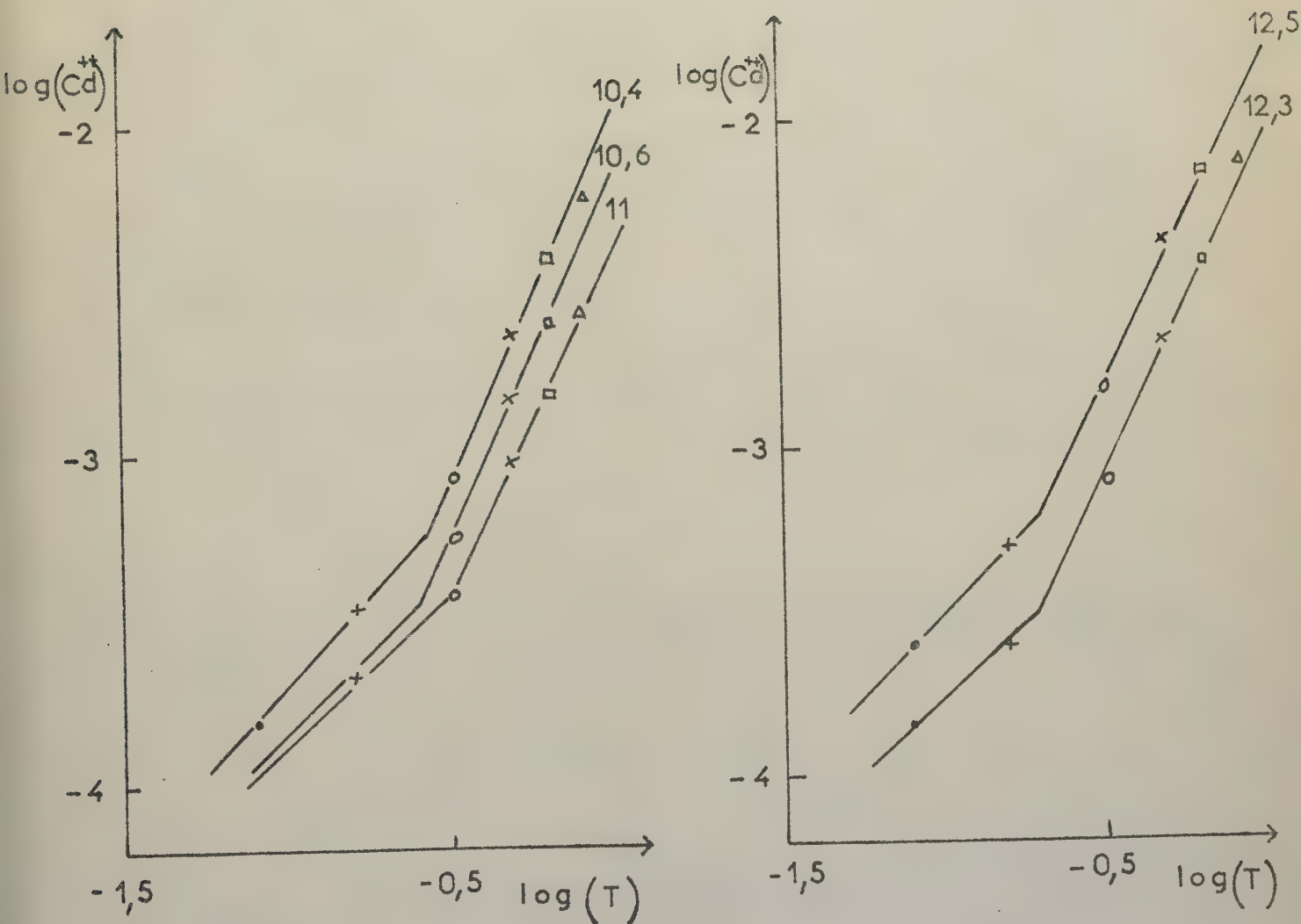

log (Cd++)
(TH+) = 0,08 M
" 0,16 M
" 0,32 M
" 0,48 M
" 0,64 M
" 0,80 M
(Cd++) = 0,008 M
(TH+) = 0,32 M
(Cd++) variable
-1
-2
-3
-4
8,5
9,5
10,5
11,5
12,5
pH

Fig. 37



$\log (Cd^{++}) = f \left[\log(T)\right]$ à divers pH

Fig. 38

En combinant les deux séries de résultats, nous arrivons aux formules possibles suivantes :

n=1 $[T\,Cd]^{++}$ $[T_2Cd]^{++}$ $[T\,Cd(OH)]^{+}$ $[T_2\,Cd(OH)]^{+}$

$[T\,Cd\,(OH)_2]^{\circ}$ $[T_2Cd\,(OH)_2]^{\circ}$ $[T\,Cd\,(OH)_3]^{-}$ $[T_2\,Cd(OH)_3]^{-}$

n=2 $[T\,Cd_2(OH)_2]^{++}$ $[T_2\,Cd_2(OH)_2]^{++}$ $[T\,Cd_2(OH)_3]^{+}$ $[T_2\,Cd_2(OH)_3]^{+}$

$[T\,Cd_2(OH)_4]^{\circ}$ $[T_2\,Cd_2(OH)_4]^{\circ}$ $[T\,Cd_2(OH)_5]^{-}$ $[T_2\,Cd_2(OH)_5]^{-}$

n=3 $[T\,Cd_3(OH)_4]^{++}$ $[T_2\,Cd_3(OH)_4]^{++}$ $[T\,Cd_3(OH)_5]^{+}$ $[T_2\,Cd_3(OH)_5]^{+}$

$[T\,Cd_3(OH)_6]^{\circ}$ $[T_2\,Cd_3(OH)_6]^{\circ}$ $[T\,Cd_3(OH)_7]^{-}$ $[T_2\,Cd_3(OH)_7]^{-}$

n=4 $[T\,Cd_4(OH)_6]^{++}$ etc....

Naturellement, ces complexes n'existent pas tous. Mais certains ont déjà été trouvés en solution plus diluée . Ce sont :

$[T\,Cd]_m^{++}$ $[T_2Cd]_m^{++}$ $[T_2Cd(OH)]_m^{+}$ $[T_2Cd(OH)_2]_m^{\circ}$

$[T\,Cd(OH)_3]_m^{-}$ $[T_2Cd(OH)_3]_m^{-}$

Cherchons ceux dont les formules soient compatibles dans les deux systèmes. Nous constatons d'abord que pour ces derniers $\left(\frac{T}{Cd}\right)$ n'est jamais inférieur à 1. On peut déjà éliminer tous les cas où n = 3 ou 4 ainsi que la moitié de ceux où n = 2.

Il reste l'ensemble des formules où n = 1, plus :

$[T_2Cd_2(OH)_2]^{++}$ et $[T_2Cd_2(OH)_4]^{\circ}$

Nous retrouvons les six espèces déjà connues à condition de faire m = 1, et deux nouveaux complexes, chacun sous forme monomère et dimère

$[T\,Cd(OH)]^{++}$ et $[T_2Cd_2(OH)_2]^{++}$

$[T\,Cd(OH)_2]^{\circ}$ et $[T_2Cd_2(OH)_4]^{\circ}$

Ils n'ont pas été mis en évidence précédemment, car même en solution pauvre en Cd^{++}, la précipitation de $Cd(OH)_2$ était trop importante,

mais il n'est pas exclu qu'en opérant en solution encore plus diluée, nous parvenions à prouver leur existence.

Par analogie avec les complexes de nickel et de cuivre, ils pourraient être bicondensés.

IV - Vérification de la nature du précipité

Dans tout ce qui précède, nous avons admis que le précipité formé était de l'hydroxyde de cadmium, et non un complexe insoluble de triethanolamine et cadmium. Nous avons voulu le vérifier.

1) Principe

Soit l'équation générale (1) en conservant l'hypothèse que (Cd^{++}) est fonction seulement de (OH^-).

$$nx \log (T) + n(y-2) \log(OH^-) + n \log K_s - \log (Q) = \log K$$

Lorsque la concentration totale en cadmium varie, alors que le pH et (T) restent constants, l'équation dérivée se réduit à

$$\log(Q) = 0 \qquad \text{ou} \qquad (Q) = \text{constante}$$

Dans ces conditions, on doit donc retrouver la même quantité de $(Cd^{++})_{compl.}$ quelle que soit la teneur initiale, la variation se répercutant sur le précipité.

2) Partie expérimentale

Nous avons fait varier C_{Cd} de $4\ 10^{-3}$ à $2\ 10^{-2}$ M tandis que C_{TH^+} restait égal à $3,2\ 10^{-1}$ M, pour trois valeurs de pH : ~10 ~ 11 ~ 12 relatives chacune à un complexe différent. Les essais sont traités comme ci-dessus et le dosage est effectué par comparaison avec la même solution étalon. Voici les résultats obtenus à pH voisin de 10.

Tableau XXXIII

C_{Cd}	$4\ 10^{-3}$	$4\ 10^{-3}$	$5\ 10^{-3}$	$6\ 10^{-3}$	$8\ 10^{-3}$	$1,2\ 10^{-2}$	$1,6\ 10^{-2}$	$2\ 10^{-2}$
pH	9,83	10,25	10,12	10,16	10,13	9,85	9,89	9,68
h (cm)	3,75	1,13	1,29	1,26	1,38	2,50	2,325	3,7
$(Cd^{++})_{compl.}$ x 10^{-3}	3,95	1,19	1,36	1,325	1,45	2,57	2,44	3,89
$-\log(Cd^{++})_{compl.}$	2,40	2,925	2,867	2,88	2,84	2,59	2,61	2,41

Tous les essais sont représentés sur la figure 37 (astérisques). D'une manière générale, ils concordent assez bien lorsque C_{Cd} est $> 8\ 10^{-3}$ M par contre, pour des teneurs inférieures, les valeurs obtenues sont trop fortes.

Il est probable que, plus la concentration est faible, plus l'équilibre est lent à s'établir. De plus, la solubilité des sels insolubles croît en raison inverse de la grosseur des grains ; or, nous avons pu constater dans le cas des solutions de cadmium très diluées la formation d'un précipité beaucoup plus fin.

Quoiqu'il en soit, nous pensons avoir démontré que le précipité n'est pas un complexe de triethanolamine et cadmium.

F) METHODES COMPLEMENTAIRES

I - Potentiométrie

Les sels de cadmium n'absorbant ni dans le visible ni dans l'ultra violet, la spectrophotométrie est exclue.

En potentiométrie, nous espérions pouvoir utiliser une électrode indicatrice des ions Cd^{++} mais un amalgame de Cd préparé par voie électrolytique (KERTESZ (41)) n'a donné de bons résultats qu'en milieu acide jusqu'à pH $\sim$ 6.

La seule mesure possible étant celle du pH, nous avons suivi la neutralisation par la soude de perchlorate de triethanolammonium seul ou en présence d'un sel de cadmium, en proportions convenables pour éviter toute précipitation.

Le déplacement du point d'équivalence dans le deuxième cas correspond à une consommation supplémentaire de soude égale à 2 OH^- par $Cd.^{++}$

A titre de vérification, nous avons repris l'expérience d'une façon différente : au point exact de neutralisation de 50 ml de ClO_4TH 1,25 M, nous ajoutons $(ClO_4)_2$ Cd tel qu'il soit 0,025 M. Le pH décroît de 12 à 10,7. Pour le ramener à sa valeur initiale, il a fallu verser 0 ml, 25 de NaOH 10 N, soit, exactement l'équivalent de 2 OH^- par Cd^{++}.

II - Conductimétrie

La figure n° 39 représente les titrages conductimétriques par de la soude 10 N de 50 ml de ClO_4TH 0,8 M, seul, puis en présence successivement de $(ClO_4)_2$ Cd 0,016 et 0,032 M. Le déplacement du point anguleux

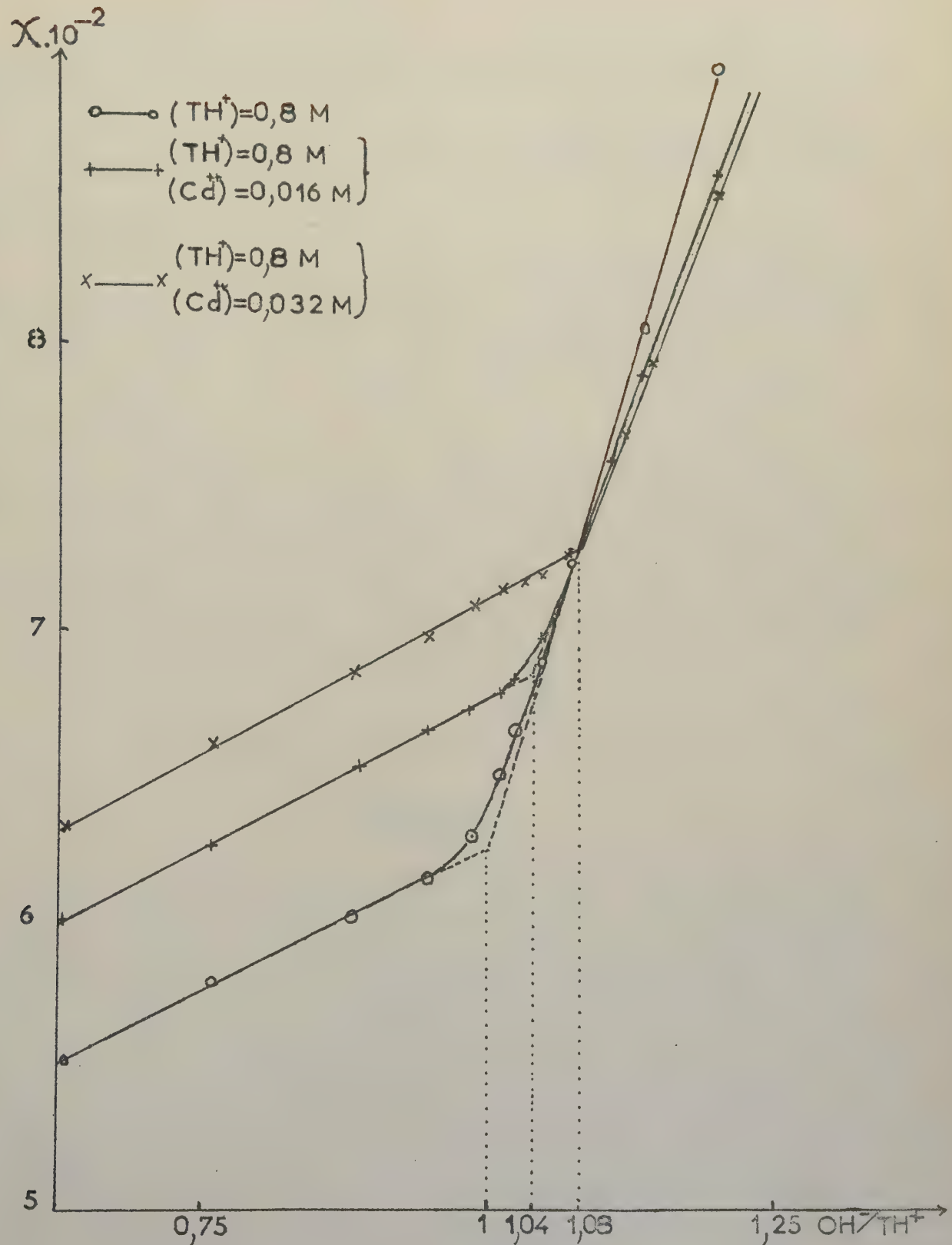

$\chi.10^{-2}$
(TH⁺)=0,8 M
(TH⁺)=0,8 M
(Cd⁺⁺) =0,016 M
(TH⁺)=0,8 M
(Cd⁺⁺)=0,032 M
8
7
6
5
0,75
1
1,04
1,08
1,25 OH⁻/TH⁺

Fig. 39

indiquant la fin de la neutralisation intervient après addition d'un excès de soude égal à 2 OH^- par Cd^{++}.

En conséquence, ces mesures apportent une preuve supplémentaire de l'existence d'un complexe de type $\left[T_x\ Cd(OH)_2\right]_m$.

III - Cryoscopie

L'étude graphique de l'abaissement cryoscopique (dans l'eutectique NO_3K - glace) du nitrate de cadmium titré par de la triethanolamine, comme celle du titrage inverse, montre des changements de pente nets pour des rapports simples entre les constituants, respectivement :

$$\frac{(T)}{(Cd^{++})} = 1 \qquad \text{et} \quad \frac{(Cd^{++})}{(T)} = 0,5 \qquad \text{voir figure 40.}$$

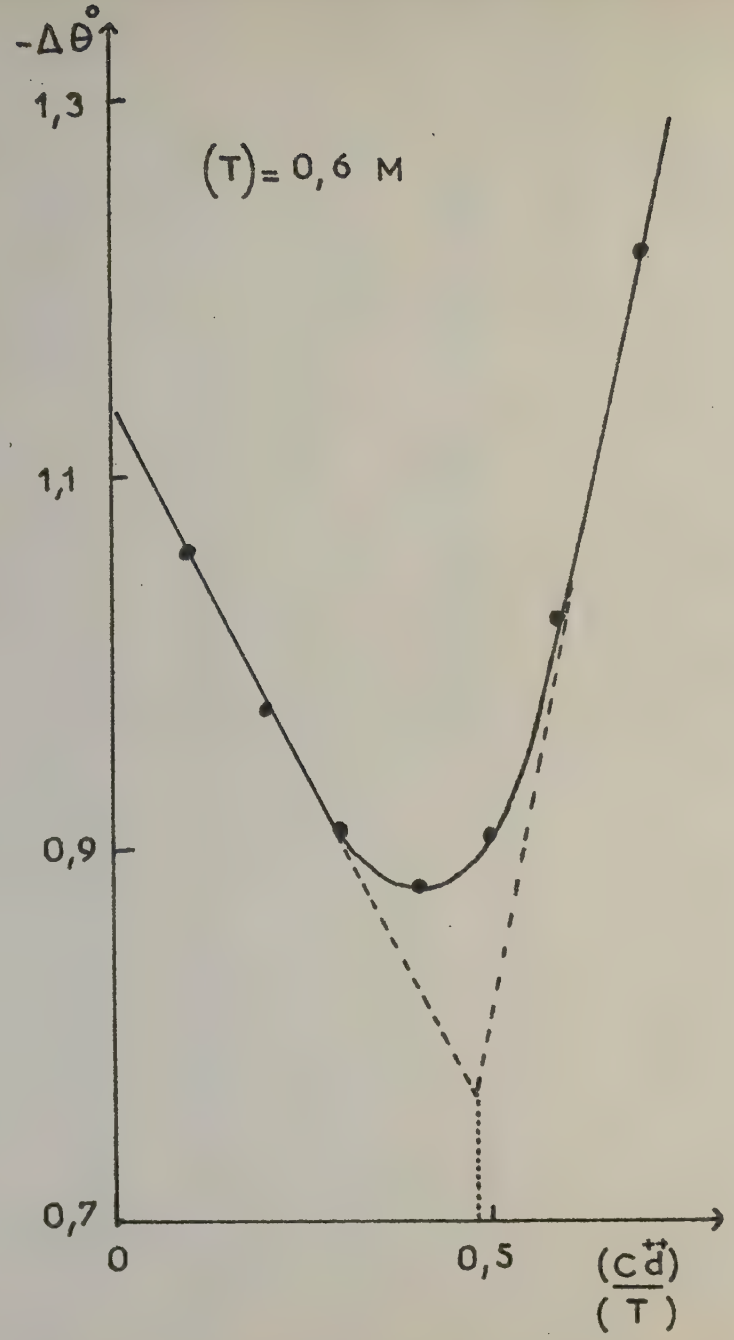
Cela traduit la présence des complexes simples $\left[TCd\right]^{++}$ et $\left[T_2Cd\right]^{++}$. Dans le cas des complexes plus alcalins, nous avons repris la méthode employée pour les sels de cuivre et de nickel. Soit une solution contenant de la triethanolamine 0,4 M et de la potasse 0,6 M, à laquelle est ajoutée du nitrate de cadmium. Après chaque addition, on mesure l'abaissement cryoscopique : $\Delta\theta$ ($\Delta\theta_o$ correspond à l'abaissement de T+KOH avant toute réaction). Comme (T) et (OH^-) sont en excès, il faut considérer la variation de l'abaissement moléculaire moyen, rapportée à la concentration $t_{(Cd^{++})}$ du cadmium pour 100 g soit : $\dfrac{\Delta\theta_o - \Delta\theta}{t_{Cd^{++}}}$

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau XXXIV

$t_{Cd^{++}}$	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,010
$\frac{(Cd^{++})}{(T)}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{13,3}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{6,66}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$
$\Delta\theta^{(o)}$	-1,845	-1,790	-1,73	-1,675	-1,63	-1,585	-1,515	-1,42
$\frac{\Delta\theta_o - \Delta\theta}{t_{Cd^{++}}}$	79,5	75	70	66,5	62	60	53	52

Le dernier terme n'est pas constant.



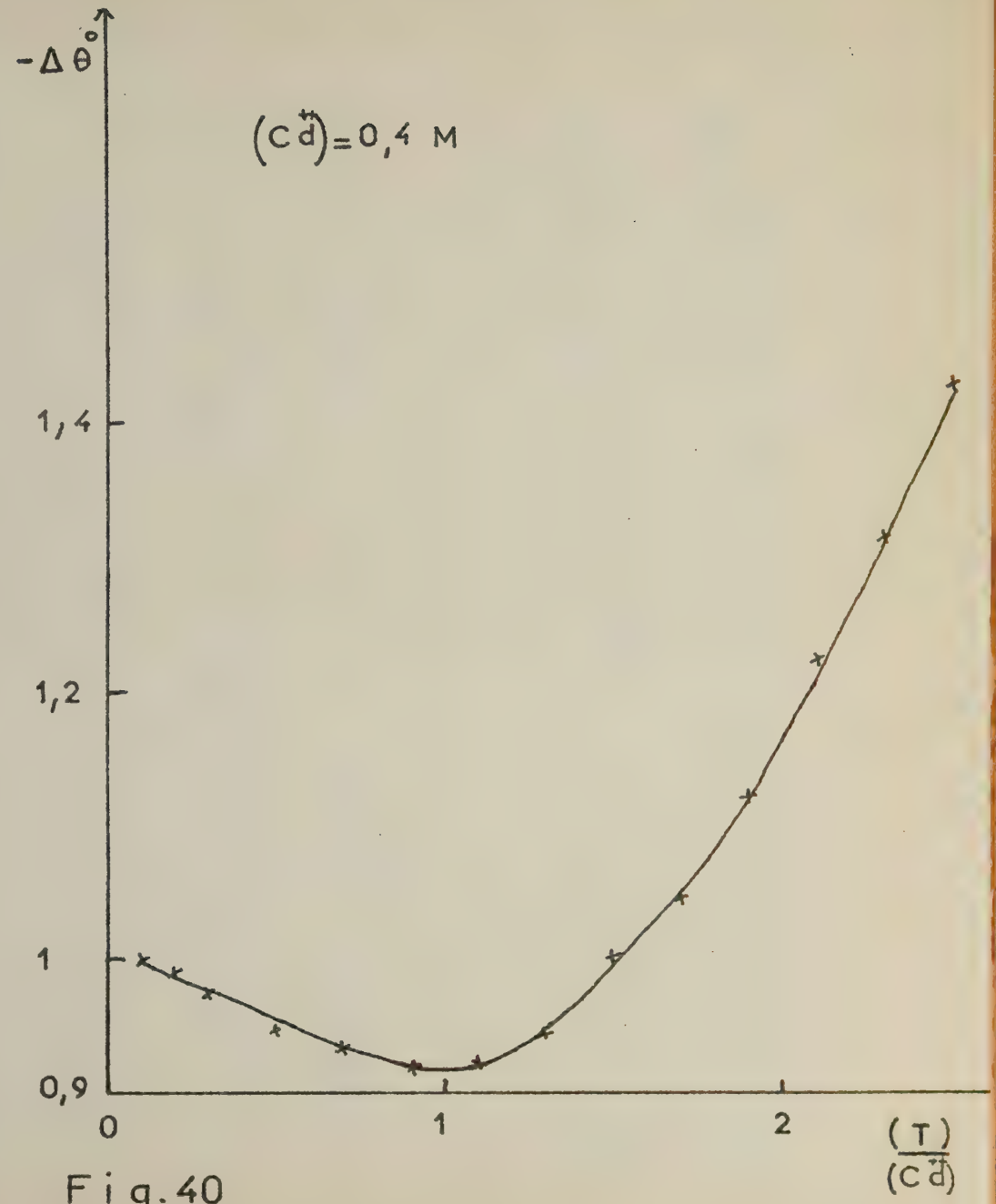


Fig. 40

Pour les faibles teneurs en cadmium, il est environ 4 fois l'abaissement normal (nous avons pris comme référence l'abaissement relatif au nitrate de cadmium seul).

Les rapports $\frac{(T)}{(Cd^{++})}$ et $\frac{(OH^-)}{(Cd^{++})}$ étant très grands, il est logique d'admettre la formation du complexe le plus riche en ces éléments, c'est-à-dire: $\left[T_2Cd(OH)_3\right]_m$

La réaction

$$2m\ T + 3p\ OH^- + mCd^{++} \rightleftharpoons \left[T_2Cd\ (OH)_3\right]_m$$

entraîne une variation de $\frac{2m + 3m - 1}{m}$ particules . Ce facteur est égal à 4 lorsque m = 1.

Le complexe ne serait donc pas condensé.

Lorsque $\frac{(Cd^{++})}{(T)}$ croît, $\frac{\Delta\theta_o - \Delta\theta}{t_{Cd^{++}}}$ diminue.

Après avoir atteint 3 fois l'abaissement normal, ce qui pourrait correspondre à $\left[T_2Cd(OH)_2\right]^\circ$, il tend vers 2,5 fois cette valeur.

La formation de $\left[T_2Cd_2(OH)_4\right]^\circ$ se traduit par la disparition de 2,5 particules en solution, mais il est plus probable qu'on soit en présence d'un mélange de complexes. En définitive, la cryoscopie n'a fourni que peu de renseignements sur la condensation des complexes.

G - ETUDE DES CRISTAUX

En solutions concentrées, les sels de cadmium, en présence de triethanolamine, précipitent facilement.

Nous avons étudié la cristallisation des chlorures et des sulfates complexes.

I - Dosage du cadmium

Nous avons, de nouveau, fait appel à la complexométrie à l'aide du complexon III, avec, comme indicateur, le noir Eriochrome T en solution alcoolique.

A pH = 10, il forme avec Cd^{++} un complexe rouge-bordeaux. Le dosage s'effectue directement par le complexon III, le virage ayant lieu du rouge au bleu, coloration propre de l'indicateur à pH ~ 10.

1 ml de complexon 0,1 M correspond à 11,24 mg de Cd.

II - Chlorure complexe de cadmium

1) Variations du rapport T/Cd^{++}

Des solutions concentrées contenant T et Cd^{++} dans un rapport variable de 2 à 5 précipitent immédiatement en une masse blanche et gélatineuse, impossible à filtrer. Après centrifugation, lavage à l'eau et à l'alcool, séchage sous vide, il reste une poudre dont voici la composition.

Eléments	Cl^-	Cd^{++}	T	H^+
%	16,4	52	30,5	2,8
nbre d'ions ou mol./100 g.	0,46	0,46	0,204	2,8

Le complexe contient autant de Cl^- que de Cd^{++} et environ moitié moins de T. Nous retrouvons le composé d'alcoolyse signalé par GARELLI (35), de formule :

$$\left[T^{=} Cd_2\right] Cl_2 \qquad \text{en posant} \quad T^{=} = (OC_2H_4)_2 \, N \, C_2H_4OH$$

Les 13 H^+ correspondent bien à une molécule de triethanolamine dont deux des fonctions alcool seraient ionisées. Ce corps peut encore s'écrire avec la notation des sels basiques $\left[T\, Cd_2\, (OH)_2\right] Cl_2$, à deux molécules d'eau près. Or, dans le chapitre relatif aux mesures de solubilité, son existence est considérée comme possible, en faisant.

$$n = 2 \qquad x = 1/2 \qquad y = 1$$

Nous avons éliminé cette hypothèse car, en solution plus diluée, il n'a pu être mis en évidence, mais il n'est pas absurde d'envisager qu'en milieu très concentré, sa présence soit prédominante, en raison de sa faible solubilité.

2) Variations du pH

L'addition de soude aux solutions précédentes provoque une précipitation également blanche et gélatineuse, mais nous n'avons pas réussi à isoler un produit pur.

III - Sulfate complexe

Sa formation est plus lente, mais elle conduit à un corps incolore, bien cristallisé.

D'après les analyses suivantes :

Eléments	$SO_4^=$	Cd^{++}	T	H^+
%	17,5	21,1	55	6,4
nbre d'ions ou mol/100 g.	0,182	0,187	0,37	6,4

il semble qu'il s'agisse de $[T_2Cd]\,SO_4$ composé bien connu (28); l'excédent de H^+ pourrait provenir de deux molécules d'eau d'hydratation.

Aucun autre complexe n'a pu être isolé.

H - CONCLUSION

L'instabilité des complexes du cadmium, en réduisant les méthodes d'investigation applicables, rend leur étude très délicate. A partir des résultats obtenus par polarographie, nous avons proposé 8 formules dont 4 ont été confirmées par des méthodes complémentaires. L'analyse des composés solides a montré l'existence d'un 9ème complexe, peu soluble. S'il est difficile d'affirmer la présence réelle et simultanée de ces nombreux complexes, celle-ci n'en reste pas moins plausible et en accord avec tous nos résultats expérimentaux.

C O N C L U S I O N

Nous avons rassemblé à titre de comparaison, dans le tableau XXXV, les divers complexes du cuivre, du nickel et du cadmium avec la triethanolamine. (voir page suivante)

En milieu acide, les fonctions alcool n'interviennent pas dans les liaisons, et les complexes ne sont pas condensés; de Cu^{++} à Cd^{++}, les domaines d'existence s'étendent et se déplacent vers les milieux alcalins, tandis que la stabilité varie en sens inverse.

Lorsque le pH croît, le produit formé renferme 1 OH^- par métal et devient bicondensé ; sa zone de stabilité couvre 3 unités pH dans le cas du cuivre tandis que ceux, issus du nickel et du cadmium n'ont pratiquement aucun domaine d'existence spécifique.

Les composés plus basiques se différencient d'un cation à l'autre. Si la tétracondensation est commune au cuivre et au nickel, par contre, le nombre d'OH^- liés au métal est respectivement égal à 1,25 et 1,50 par atome métallique; quant au cadmium, il ne semble pas entrer dans un chélate analogue.

Au delà, apparaissent les complexes neutres, c'est-à-dire ceux correspondant au radical $-Me(OH)_2$; ils peuvent être, soit bicondensés tels $[T_2Cu_2(OH)_4]^\circ$ et $[T_3Ni_2(OH)_4]^\circ$, soit non condensés et plus riches en triethanolamine : $[T_2Cu(OH)_2]^\circ$ et $[T_2Cd(OH)_2]^\circ$. Un fait notable est la très faible stabilité du complexe du nickel, qui n'existe jamais seul en solution. Enfin, en milieu très alcalin, existent des anions complexes dérivés du cuprate et du cadmiate (ainsi que d'un hypothétique nickelate). La présence de T ne modifie pas le nombre d'OH^- liés au cation, et leurs zones de stabilité s'étendent sur un domaine de pH plus important.

En général, la stabilité des composés homologues est décroissante dans l'ordre : Cu^{++}, Ni^{++}, Cd^{++}. Ce résultat illustre les conclusions de IRVING (42) et MELLOR (43-44) qui ont montré : le premier, lorsque les liaisons sont du type Me-N et Me-O, le second quel que soit le coordinat, que la stabilité des complexes des métaux bivalents suit la progression suivante:

$$Cd^{++} < Ni^{++} < Cu^{++}$$

En résumé, nous avons cherché à montrer l'influence conjuguée des fonctions amine et alcool sur la formation des complexes. Pour cela,

TABLEAU XXXV

Cu^{++}	pH	$4 < pH < 6$	$4,8 < pH < 8$	$6,5 < pH < 8,5$	$>7,5$ $>8,5$		>14
	formule	TCu T_2Cu	$T_2Cu_2(OH)_2$	$T_4Cu_4(OH)_5$	$T_2Cu_2(OH)_4$ $T_2Cu(OH)_2$		$TCu(OH)_4$
	pK	4,8	27,9	63,5	40,2 20,4		
Ni^{++}	pH	$5 < pH < 8,5$	$7,8 < pH < 9,1$	$8,7 < pH < 13,5$	> 12		>13
	formule	TNi T_2Ni	$T_2Ni_2(OH)_2$	$T_4Ni_4(OH)_6$	$T_3Ni_2(OH)_4$ $T_2Ni(OH)_2$		$TNi(OH)_4$
	pK	2,95	18,2	47,8	1,7		
Cd^{++}	pH	$6 < pH < 10$	$10 < pH < 11$		$11 < pH < 12$	$12 < pH < 13,5$	
	formule	TCd T_2Cd	$T_2Cd_2(OH)_2$		$T_2Cd_2(OH)_4$ $T_2Cd(OH)_2$	$TCd(OH)_3$ $T_2Cd(OH)_3$	
	pK	2,3 4,1			11		

nous avons étendu l'emploi de la méthode de la surface potentiométrique à 3 constituants distincts, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer d'autre mesure que celle du pH; puis, réservant aux méthodes plus classiques un rôle de recoupement, nous avons cherché à définir leurs possibilités (ex. cas d'un point isobestique) et leurs limites d'application.

Il reste à intégrer nos résultats dans une étude d'ensemble où seraient comparées l'influence des divers coordinats et les conséquences de leur remplacement mutuel.

B I B L I O G R A P H I E

1) J. LEFEBVRE - J. Chim. Phys. 54, 553-66 (1957)

2) P. SOUCHAY - Bull. Soc. Chim. 16, 122 (1949)

3) J. BYE - C.R. Acad. Sci. 238, 239 (1954)

4) J. BJERRUM - Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P. HAASE and Son - Copenhague 1941.

5) J. LEFEBVRE - J. Chim. Phys. 54, 581-619 (1957)

6) J.C. DUFF et E.H. STEER - J. Chem. Soc. 135, 2861 (1932)

7) A. TETTAMANZI et B. CARLI - Gazz. Chim. Ital. 64, 315, (1934)

8) F. GARELLI et A. TETTAMANZI - Gazz. Chim. Ital. 64, 474 (1934)

9) W. HIEBER et E. LEVY - Z. anorg. allgem. Chem. 219, 225 (1934)

10) M.I. ARKHIPOV - Zhur Priklad Khim. 21, 235, (1948)

11) M.I. ARKHIPOV - Zhur Priklad Khim, 24, 102, (1951)

12) L.A. NIKOLAEV - Vestnik Moskov Univ. 6, 115 (1947)

13) I.A. KORSHUNOV et N.I. MALYUGINA - Uchenye Zapiski Gor'kovsk Gosudarstv Univ. im N.I. Lobachevskogo ser Khim 28, 21 (1958)

14) James L. HALL et W.E. DEAN - Proc. West. Va Acad. Sci. 29-30, 147 (1957-8)

15) B. KIRSON et L. BARSILLY - Bull. Soc. Chim. 1926 (1959)

16) A.I. RIVKIND - Zhur Neorg Khim. 2 1263 (1956)

17) G. JESSOP - Nature, 158, 59 (1946)

18) R.S. SUBRAHMANYA - Proc. Ind. Acad. Sci. 46 A, 377 (1957)

19) A.E. MARTELL, S. CHABEREK Jr. R.C. COURTNEY - J. Am. Chem. Soc. 79, 3036 (1957).

20) J.M. BOLLING et James L. HALL - J. Am. Chem. Soc. 75, 3953 (1953)

21) M. GIBAUD-SMITH - C.R. Acad. Sci. 244, 1930 (1957)

22) E. DARMOIS, Activité des solutions électrolytiques, Herman (1943)

23) P. JOB - Ann. Chim. 9, 113, (1928)

24) P. SOUCHAY et J. FAUCHERRE - Bull. Soc. Chim. 14, 529 (1947)

25) I.P. RYAZANOV et V.D. CHISTOTA - Sbornik Nauch Trudov Magnitogorsk Gorno Met. Inst. 16, 146 (1958).

26) R. PRIBIL - Collection Czechoslov. Chem. Communs, 16, 542, (1951)

27) E. JAFFE - Anna. Chim. Applicata, 22, 737, (1932)

28) A. TETTAMANZI et B. CARLI - Gazz. Chim. Ital. 63 566 (1933).

29) F. GARELLI - Atti. Acad. Sci. Torino Classe Sci. Fis. Mat. Nat. 68, 398 (1933)

30) D. BUONO - Chimica (Milan) 6, 160 (1951)

31) R.S. SUBRAHMANYA - J. Indian Inst. Sci. 38 A 245 (1956)

32) R.S. SUBRAHMANYA - Proc. Indian Acad. Sci. 45 A, 184 (1957)

33) C.E. DELCHAMPS - 131 st. Meeting Am. Chem. Soc. Miami (1957)

34) R. SCHAAL - J.Chim. Phys. 52, 719 (1955)

35) F. GARELLI et A. TETTAMANZI - Gazz. Chim. Ital. 63, 570 (1933)

36) I.A. KORSHUNOV et L.V. LIPATOVA - Zhur. Obshchei, Khim, 21, 615 (1951)

37) R.S. SUBRAHMANYA - Proc. Indian Acad. Sci. 43 A, 383, (1956)

38) P. K. MIGAL et A.N. PUSHNYAK - Zhur. Neorg. Khim. 5, 610 (1960)

39) P. SCHINDLER - Helv. Chim. Acta, 42, 2736 (1959)

40) W. FEITKNECHT et R. REINMANN - Helv. Chim. Acta, 34, 2255 (1951)

41) F. KERTESZ - J. Chim. Phys. 35, 368 (1938)

42) H.M. IRVING et R.J.P. WILLIAMS - J. Chem. Soc. 3192 (1953)

43) D.P. MELLOR et L. MALEY - Nature, 159, 370 (1947)

44) D.P. MELLOR et L. MALEY - Nature, 161, 436 (1942)

45) M. GIBAUD-SMITH - C.R. Acad. Sc. 236, 814 (1953)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"POLAROGRAPHIE MINÉRALE EN MILIEU NON AQUEUX"

Vu et approuvé

Paris, le 30 Avril 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"PHOTOGRAPHIE MINÉRALE EN MILIEU NON AQUEUX"

Vu et approuvé
Paris, le 30 Avril 1942
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marie ZAMANSKY

Vu et Permis d'Imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris
Jean ROCHE